

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR en PHYSIQUE NUCLEAIRE

par

Henri LEPETIT

Ingénieur-Chimiste F.C.S.L

1^{re} Thèse :

Microdosage de l'oxygène dans les métaux par réactif radioactif
et par activation aux neutrons rapides de 14 MeV.

2^{me} Thèse :

Propositions données par la Faculté.

soutenues le 21 Juillet 1965 devant la Commission d'examen

JURY

MM. A. SARAZIN

Président

J.C. MERLIN

J. TOUSSET

}
Examineurs

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR en PHYSIQUE NUCLEAIRE

par

Henri LEPETIT

Ingénieur-Chimiste F.C.S.L

1^{re} Thèse :

Microdosage de l'oxygène dans les métaux par réactif radioactif
et par activation aux neutrons rapides de 14 MeV.

2^{me} Thèse :

Propositions données par la Faculté.

soutenues le 21 Juillet 1965 devant la Commission d'examen

JURY

MM. A. SARAZIN

J.C. MERLIN

J. TOUSSET

Président

Examineurs



U N I V E R S I T E D E L Y O N

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA
JAFFARD
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL · Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
M.	LEMOIGNE	Botanique

Maitres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MON MAITRE

Monsieur Le Professeur J. TOUSSET

En hommage de ma profonde reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0029

A MON PERE

A MA SOEUR

A MA GRAND-MERE

AVANT - PROPOS

Ces travaux ont été exécutés à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur J. TOUSSET à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour l'appui constant qu'il n'a cessé de m'accorder et pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur A. SARAZIN, Directeur de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, qui a bien voulu présider notre jury de thèse et nous a sans cesse prodigué aide, conseils et encouragements.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur J. C. MERLIN qui a accepté d'être membre du jury.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance au Commissariat à l'Energie Atomique qui a bien voulu nous offrir une bourse et tout spécialement à Monsieur CABANE Chef du service de Recherches de Métallurgie Physique et Chimique au Centre Nucléaire de Saclay, ainsi qu'à Monsieur Ch. ENGELMANN pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches.

Une partie de ce travail a bénéficié de l'aide matérielle apportée par un contrat (n° 7063/r) entre le C.E.A. et l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

Nous remercions également Messieurs A. CHEVARIER et J. MARTIN pour leur aide si précieuse au cours de ce travail.

Que tous nos camarades trouvent ici le témoignage de notre sincère amitié et de notre gratitude pour la collaboration irremplaçable dont ils nous ont fait bénéficier.

INTRODUCTION

L'utilisation de plus en plus fréquente de métaux extra-purs, possédant des propriétés physiques et mécaniques nouvelles, nécessite des techniques très sensibles de recherche et de dosage des impuretés en vue d'une amélioration constante des procédés de purification. L'oxygène et l'azote, entre autres, même en quantité infime, sous forme de combinaisons chimiques ou d'inclusions, peuvent en effet affecter fortement les qualités de tels métaux. Ainsi le béryllium ordinaire se présente sous une forme non malléable, cassant sous des essais de traction et de flexion. Ce phénomène semble dû, en partie, à un petit nombre d'atomes d'oxygène qui, dans la masse du métal, bloquent certains réseaux cristallins diminuant la ductilité et affectant toutes les autres propriétés.

Quand ces principales impuretés, oxygène et azote, n'atteignent qu'une teneur de l'ordre de quelques parties par million, le métal devient flexible et ductile.

La détermination de traces d'oxygène, en particulier, aux différents stades de la purification s'avère donc indispensable.

Notre étude, dans le cas d'éléments très purs, notamment de métaux (Be, Al, Mg, Fe ...) comprend deux parties distinctes : d'une part la mise au point d'une méthode originale de dosage de l'oxygène par réactif radioactif, ne nécessitant pas d'appareillage coûteux et pouvant s'appliquer à des échantillons métalliques de quelques dizaines de milligrammes seulement ; d'autre part, une recherche d'amélioration de la précision et de la reproductibilité des résultats dans le dosage de l'oxygène par radioactivation dans un flux de neutrons rapides de 14 MeV : les essais déjà nombreux effectués dans ce domaine conduisent à des précisions médiocres et nos efforts ont porté sur l'étude des divers paramètres qui interviennent en particulier lors de l'irradiation et de l'étalonnage.

POSITION ACTUELLE DES RECHERCHES CONCERNANT LE DOSAGE DE L'OXYGENE

Ce problème important du dosage de l'oxygène à faible teneur a naturellement fait l'objet de nombreuses recherches dans diverses voies analytiques.

Il nous a paru bon de résumer les différentes tendances en indiquant leurs caractéristiques et leurs limites. Le bilan justifie pleinement les efforts consacrés actuellement aux méthodes utilisant les phénomènes de la radioactivité.

Nous avons classé les différentes techniques de la façon suivante :

- 1 - Les méthodes chimiques parmi lesquelles nous isolons vu, son importance , la fusion réductrice.
- 2 - La fusion réductrice
- 3 - Les méthodes physiques
- 4 - Les méthodes utilisant les phénomènes radioactifs et spécialement les techniques de radioactivation.

Le Commissariat à l'Energie Atomique a édité deux recueils spécialisés :

- a) La détermination de l'oxygène dans les métaux, par M. LE PAPE - 1962 (41) groupant 188 références.
- b) L'analyse par activation des accélérateurs de particules, par Micheline BERTON (42) 1964, groupant 53 références sur le dosage de l'oxygène.

1 - LES METHODES CHIMIQUES

Elles sont basées sur les propriétés spécifiques des éléments.

1 - Ainsi G. BAUDIN, J. BESSON, P. L. BLUM et TRAN VAN DANH dosent l'oxygène dans l'uranium et ses composés par la méthode au monochlorure de soufre (43) à 500°C d'après la réaction



La teneur minimale d'oxygène dosable par ce procédé est de 500 p.p.m (de 0,2 %, si l'échantillon contient des carbures).

2 - L'hydrogène sulfuré agit sur certains oxydes (ZnO, MgO) en donnant la réaction



L'eau formée est dosée - Sensibilité : 1 à 2 ppm dans le Zn (41).

Le trifluorure de brome réagit sur l'uranium et le titane en libérant l'oxygène qui est mesuré volumétriquement : 0,01 % de précision pour une teneur de 5000 ppm.

4 - La dissolution d'un métal dans un acide peut libérer les gaz inclus ou laisser un résidu insoluble formé d'oxydes.

Détermination de 0,06 à 0,22 % avec une déviation de 0,01 % et de 0,01 % à 5 %.

Précision 10 à 15 %.

5 - La dissolution électrolytique où le résidu anodique est analysé par chloruration : de 20 à 100 ppm sont dosables.

6 - L'élimination du métal principal et l'analyse du résidu s'obtiennent:

a) Par dissolution dans un réactif organique (métaux alcalins et alcalino-terreux) (alcool méthylique etc...) 0,4 à 2 % d'oxygène ont été déterminés dans le calcium, l'eau formée est dosée par le réactif Karl FISCHER : de 10-100 ppm sont décelables (20 ppm d'O₂ dans Na à 20 % près).

b) Par amalgamation, l'oxyde surnageant : précision 10 %, sensibilité 10⁻³ % dans les métaux alcalins.

c) Par distillation du métal, seulement pour des teneurs en oxygène importantes. Toutes les références sont citées dans (41) (34 publications).

D'une manière générale ces méthodes sont peu précises pour de faibles teneurs en oxygène (au-dessous de 500 p.p.m). Elles dépendent de la forme chimique de l'oxygène dans l'échantillon.

2 - LA FUSION REDUCTRICE

C'est l'un des procédés les plus employés pour la détermination de l'o-

xygène dans les métaux. Il permet en outre le dosage de tous les autres gaz présents dans l'échantillon tels que l'hydrogène et l'azote. On opère généralement de deux façons :

1 - Sous vide

Le métal est fondu sous vide dans un creuset de graphite. L'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone qui est transformé en gaz carbonique. On utilise fréquemment un bain métallique, fer, platine etc..., pour effectuer la réaction de réduction en phase homogène.

Différentes techniques permettent alors de doser le gaz carbonique formé.

De 20 à 200 ppm d'oxygène ont ainsi été dosées avec une précision supérieure à 2% dans le Fer et le Cuivre par MOREAU et TALBOT (41).

3000 ppm d'oxygène ont été dosées avec une précision de 0,01 % par L.C. COVINGTON et S.T. BENNETT (41).

D'une manière générale la précision est supérieure à celle des autres méthodes, mais la limite de détection ne dépasse pas 2 à 3 p.p.m. LE PAPE (41) cite 64 références sur ce sujet. Nous donnons en outre les références de (55) à (60).

2 - Avec un gaz entraîneur : Le principe est le même que précédemment, le gaz entraîneur pouvant être :

a) Inerte - Dans ce cas le gaz carbonique est dosé. M. KASE et M. MANDL (41) ont ainsi dosé 100 p.p.m. d'oxygène avec une erreur de $\pm 5\%$.

b) Participant à la réaction. C'est le cas de :

α) L'hydrogène pour des échantillons d'argent ou de cuivre

On dose alors la vapeur d'eau formée. E. JACOBSEN (41) détermine de 10 à 1000 p.p.m. à ± 2 p.p.m.

β) Le brome et le chlore; l'oxyde de carbone formé est oxydé en gaz carbonique.

Cette technique est surtout employée pour des teneurs supérieures à 500 ppm d'oxygène.

γ) Le soufre, le monochlorure de soufre ; on peut atteindre (41) une sensibilité de $10^{-4} \%$.

Nous citons en outre les références de (61) à (64).

3 - LES METHODES PHYSIQUES

Mis à part les méthodes par radioactivation que nous verrons plus loin, les méthodes physiques comprennent :

1 - La dilution isotopique : l'échantillon entre en réaction avec un corps contenant un isotope en proportion connue.

Certains utilisent ainsi des creusets de graphite marqués au carbone 14 (78) dont l'activité est comptée dans un compteur proportionnel, en supposant que le rapport $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ de l'oxyde de carbone formé reste le même pour le creuset. On peut doser ainsi jusqu'à 20 p.p.m. d'oxygène.

De 50 à 100 ppm, la méthode de l'oxyde de carbone enrichi à ^{18}O donne des résultats reproductibles à 10% près.

2 - La spectrographie d'émission : l'échantillon sert d'électrode.

Au moment de l'établissement de l'arc il y a extraction de l'oxygène, puis excitation du spectre. Ce procédé est rapide. Des teneurs de 40 à 5000 ppm peuvent être ainsi déterminées à 5 - 6% près dans le vanadium (cf. FASSEL (41)). Pour les aciers, la déviation standard est : $\pm 5\%$ pour des teneurs de 100 à 1000 ppm, $\pm 10\%$ de 20 à 50 p.p.m.

3 - La méthode utilisant la solubilité de l'oxyde de sodium dans le sodium.

On peut déceler jusqu'à 20 ppm d'oxygène.

LE PAPE (41) a groupé 31 références, sur les trois premiers points. Nous donnons de plus, les références de (44) à (54).

4 - Spectrophotométrie Infra-rouge

CRABEELS (49) a étudié par cette technique le problème de l'oxygène dans du silicium de haute pureté ; ce dosage ne peut se faire que sur une faible épaisseur.

5 - Spectrométrie de masse à étincelles

R. STEFANI, R. BOURGUILLOT et R. CORNU (50) utilisent cette technique qui donne des résultats pour les faibles teneurs en oxygène (3 à 50 p.p.m.).

4 - LES METHODES D'ANALYSE PAR ACTIVATION

Elles prennent de plus en plus d'importance, leur sensibilité est souvent supérieure aux autres procédés et l'analyse est éventuellement non destructive.

Ces méthodes peuvent être classées en 3 catégories :

1 - Méthodes utilisant des neutrons

a) neutrons rapides de 14 MeV, c'est l'une des techniques les plus employées actuellement. Nous la développons plus loin. Elle est basée sur la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$, sa sensibilité limite est de 10 p.p.m. environ et elle se prête particulièrement bien aux analyses de routine.

La précision peut atteindre le pour-cent dans le domaine de 500 à 1000 p.p.m. d'oxygène.

b) neutrons lents

Le dosage se fait en utilisant la réaction nucléaire $^{18}\text{O} (n, \gamma) ^{19}\text{O}$

$\sigma = 0,2 \text{ mb}$; le pourcentage isotopique de ^{18}O est de 0,2%.

La période de ^{19}O est de 29,41 s. YUICHIRO KAMEMOTO (65) montre l'excellent accord trouvé entre les teneurs théoriques et expérimentales (0,2%) pour des substances organiques contenant de 0,1 à 6 g. d'oxygène.

2 - Méthodes utilisant les photons γ

La réaction nucléaire utilisée est :



Le radioélément formé décroît avec une période de 2,02 minutes.

M. KOBAYASHI, S. MAEDA, T. SAWAI et S. NAGATSUKA (66) ont montré qu'il était possible de doser l'oxygène jusqu'à 20 p.p.m. dans différents éléments.

La sensibilité est limitée par les interférences dues à la matrice.

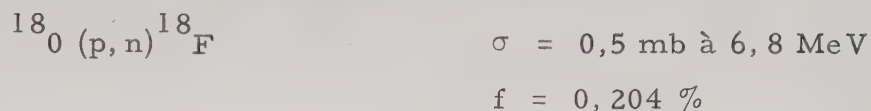
Ch. ENGELMANN, J. GOSSET et Melle M. LOEUILLET (67) à (71) ont réalisé des dosages non destructifs d'oxygène dans le béryllium jusqu'à des teneurs voisines de 1 p.p.m. sur des échantillons d'environ 1 g. La matrice béryllium ne s'activant pas peut permettre d'atteindre une sensibilité de 0,05 μg d'oxygène.

3 - Méthodes utilisant des particules chargées

C'est avec ces particules chargées qu'on obtient les meilleures sensibilités, de l'ordre de 10^{-3} p.p.m. Elles nécessitent l'emploi d'un accélérateur puissant.

a) Les protons

La réaction nucléaire utilisée est :



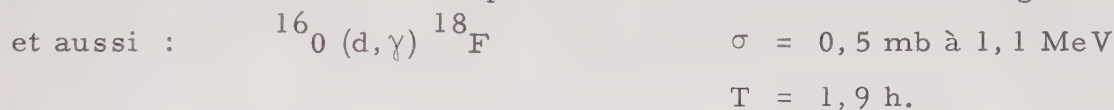
Ch. ENGELMANN et al. (71) ont montré qu'il était possible après 30 minutes d'irradiation dans un faisceau de $10 \mu\text{A}$ de doser des teneurs en oxygène de 0,5 à 1 p.p.m., l'isotope $^{18}_0$ pouvant être dosé sélectivement avec une sensibilité de $2 \cdot 10^{-5}$ p.p.m. au moins.

b) Les deutons

Au moyen des réactions nucléaires



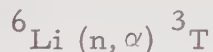
le radioélément formé a une période de 60 s. Sensibilité : $4 \mu\text{g}$.

c) Les tritons

Par la réaction nucléaire



La réaction se fait dans une pile atomique avec des tritons produits par action de neutrons sur des atomes de lithium



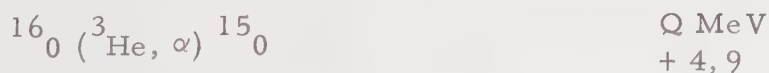
J.H. BORN et P. WILKNISS (72) ont montré qu'une sensibilité de 10^{-3} ppm pouvait être atteinte.

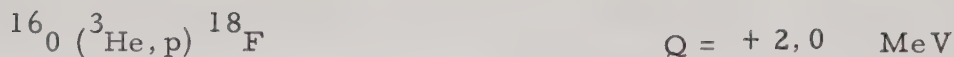
d) Les Héliions 3 et 4

Héliions 3 - S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY (73), DEMILDT (74)

puis E. RICCI et R.L. HANN (75) ont établi et développé la méthode aux Héliions 3.

Ces particules accélérées à des énergies cinétiques comparativement basses (10 MeV), (énergie de liaison des noyaux d' $^3\text{He} = 7,7 \text{ MeV}$) produisent avec l'oxygène les réactions :





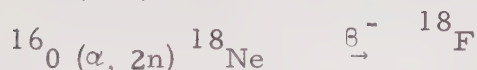
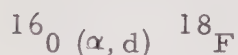
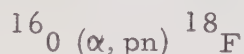
La limite de détection est de l'ordre de 3 p.p. b. ($3 \cdot 10^{-3}$ p.p.m.) et la déviation standard est estimée à $\pm 5\%$.

Ces valeurs sont calculées pour un intervalle d'irradiation d'une période pour l'oxygène et une intensité du faisceau ${}^3\text{He}$ de 100 μA .

Le seul inconvénient de la méthode est la faible pénétration de ${}^3\text{He}$ dans la matière.

Hélium 4

L'énergie de telles particules doit être supérieure à 16,3 MeV pour obtenir les réactions :



K. SAITO, T. NOZA KI et al. (76) et Ch. ENGELMANN (70-71) ont montré qu'avec des particules α de 40 MeV et un faisceau de 10 μA on peut détecter des teneurs aussi basses que 10^{-3} p.p.m.

La pénétration des ${}^4\text{He}$ dans la matière est faible mais le radioélément formé, ${}^{18}\text{F}$, ayant une période de 1,9 h, un décapage après irradiation est possible, ce qui permet d'éliminer l'oxygène de la couche superficielle.

Une autre réaction a été utilisée par A. NOTEA, S. AMIEL et A. NIR (77) pour doser l'oxygène : ${}^{18}_0 (\alpha, n) {}^{21}\text{Ne}$, en utilisant comme source un dépôt actif de thoron donnant $10^7 \alpha/\text{s}$, la plus petite quantité d' ${}^{18}_0$ décelable est de $7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

PREMIERE PARTIE

ETUDE ET MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DOSAGE DE L'OXYGENE PAR REACTIF RADIOACTIF

Les phénomènes de la radioactivité ont apporté à la seule chimie analytique trois principales méthodes de dosage : la dilution radioisotopique, la radioactivation et l'analyse radiométrique. Cette dernière tend actuellement à préciser son appellation et devient l'analyse par réactif radioactif. Elle permet le dosage d'un élément non radioactif s'il est susceptible de se combiner avec un radioélément pour donner un composé que l'on peut isoler.

C'est cette dernière technique que nous avons appliquée à notre problème de dosage de traces d'oxygène dans les métaux.

PRINCIPE DE LA METHODE

Cette méthode originale de micro dosage de l'oxygène dans les métaux par réactif radioactif consiste à unir dans une combinaison stoechiométrique l'oxygène à analyser du métal à un élément radioactif servant de traceur.

Le dosage est assuré par référence à une droite d'étalonnage obtenue à partir de quantités connues d'oxyde du métal à doser.

Des essais antérieurs ont déjà été entrepris sur ce principe par une méthode de réduction sous vide avec un creuset de carbone marqué au ^{14}C (78). Cependant, des difficultés techniques, en particulier de marquage homogène, ont rendu cette voie peu précise.

Nous avons choisi la transformation de l'oxyde en phosphate lors de l'atta-

que du métal par un mélange de vapeur de brome et de tribromure de phosphore marqué au ^{32}P suivant la réaction :



Me étant un métal divalent.

Les métaux étudiés sont le béryllium, l'aluminium et le magnésium.

Le premier problème rencontré est naturellement la séparation, après réaction, des produits formés de l'excès de réactif.

Nous avons utilisé deux techniques dans ce but :

a) La première est basée sur la séparation sur colonnes de sulfate de baryum. La température de l'enceinte réactionnelle est alors peu élevée ($20-80^\circ$) et une étude du rendement de la transformation en phosphate montre qu'il reste faible, mais les droites d'étalonnage obtenues sont convenables.

b) La deuxième est basée sur l'élimination de l'excès de réactif à haute température sous un courant de brome et d'argon. L'étude des rendements de transformation a montré que pour une température convenablement choisie, pour un métal donné, la transformation est pratiquement totale. Les courbes d'étalonnage obtenues concordent quel que soit l'oxyde étudié. De plus, à ces températures, les métaux s'attaquent entièrement. La sensibilité de cette technique est bien supérieure à la première.

CHAPITRE I

METHODE BASEE SUR LA SEPARATION DE
L'EXCES DE REACTIF SUR COLONNE

Notre premier objectif est de démontrer la validité de la méthode par le tracé de droites d'étalonnage obtenues en représentant la radioactivité des phosphates isolés en fonction de la quantité d'oxyde métallique traité.

L'expérience montrant que des colonnes de sulfate de baryum retiennent facilement de faibles quantités de phosphate et très peu le pentabromure en solution dans le tétrachlorure de carbone, il nous a semblé intéressant de faire la séparation phosphate-excès de réactif avec le dispositif du schéma n°1.

1° - MODE OPERATOIRE

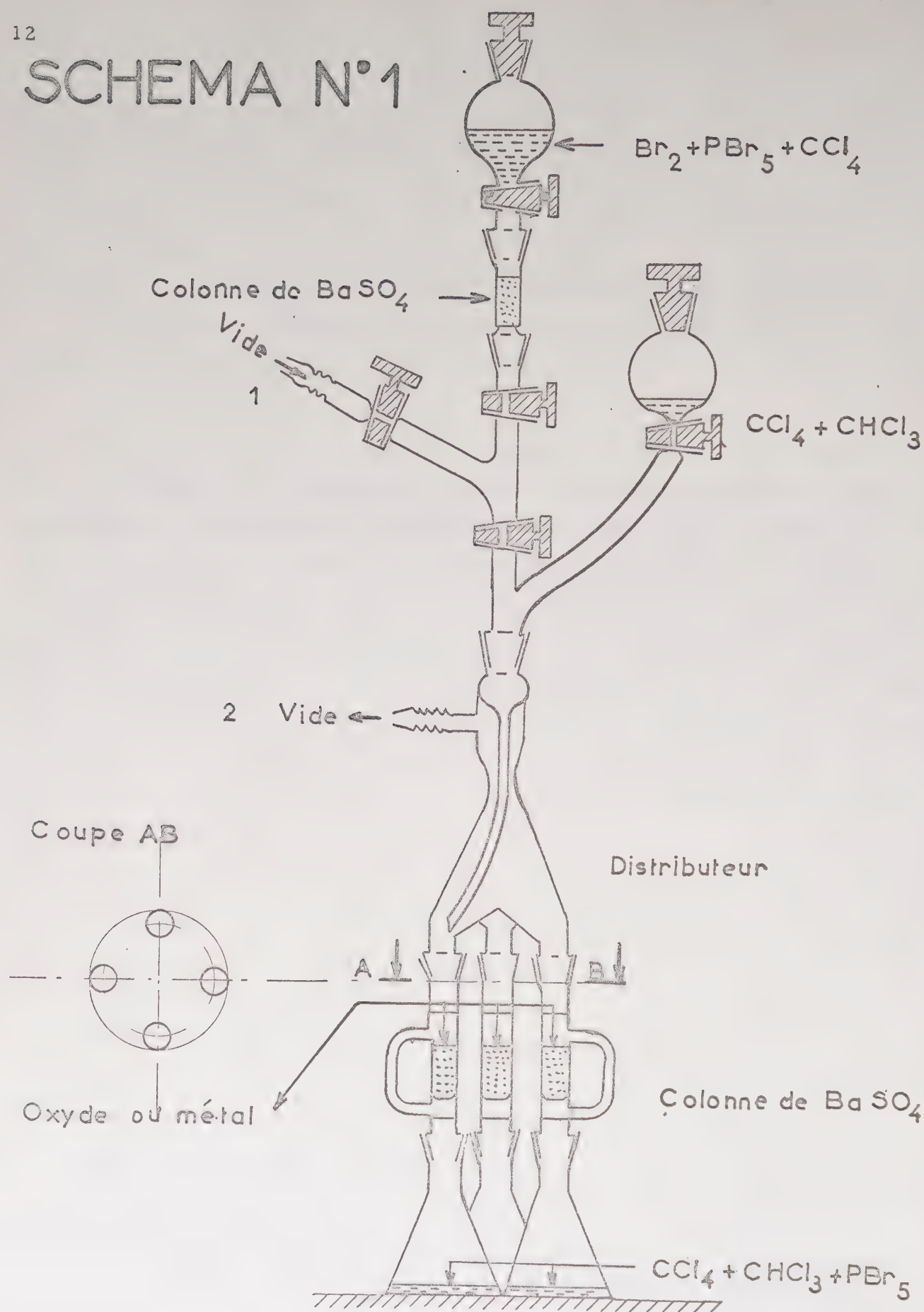
Une solution dans le brome et le tétrachlorure de carbone de pentabromure de phosphore non actif est distribuée par l'ampoule supérieure successivement dans les quatre colonnes inférieures qui contiennent 600 mg de sulfate de baryum chacune. Un rinçage avec un mélange $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$ élimine l'excès de solution inactive.

Cette première opération a pour but d'enlever toutes traces d'humidité sur les colonnes de sulfate de baryum et de fixer éventuellement à saturation P Br_5 par adsorption. Ainsi la colonne ne retiendra pas ultérieurement le réactif radioactif.

Les colonnes inférieures sont alors démontées séparément et un poids donné d'oxyde du métal étudié est déposé à leur sommet, le reste de l'appareil étant maintenu sous atmosphère de brome avec un léger vide. Elles sont ensuite remontées.

Puis la solution active est introduite dans l'ampoule supérieure, traverse une colonne de purification de BaSO_4 , et est distribuée aux quatre colonnes inférieures.

SCHEMA N°1



Une légère dépression est maintenue par les voies 1 et 2.

Après un temps de réaction de quelques minutes, nous remettons un peu de solution active sur toutes les colonnes, laissons réagir et recommençons ainsi 3 fois de suite.

La partie supérieure de l'appareil (ampoule + colonne de BaSO_4) est alors démontée et les colonnes inférieures sont lavées avec un peu de solution ($\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$) provenant de l'ampoule latérale. Puis les erlens inférieurs, contenant le mélange CCl_4 , CHCl_3 , PBr_5 sont chauffés. Les vapeurs des solvants remontent le long des colonnes, passent par les déviations, se condensent et retraversent le sulfate de baryum. Nous lavons ainsi 8 à 10 fois puis nous rinçons avec le mélange de l'ampoule latérale jusqu'à ce que les 4 colonnes soient blanches.

La séparation des composés oxygénés formés d'avec l'excès de réactif est alors terminée.

Les colonnes sont ensuite démontées sur des creusets Léna de porosité 4 et les produits formés élués avec une solution d'acide chlorhydrique à 20 %.

Le filtrat étant additionné d'une quantité connue de phosphate de magnésium porteur, le passage en milieu ammoniacal provoque une lente précipitation de phosphates ammoniacaux magnésiens. Ce précipité est recueilli sur filtre.

Une nouvelle quantité de porteur provoque une deuxième précipitation, le précipité étant ensuite recueilli sur le même filtre. Séché, ce dernier est déposé sur une plaque de Plexiglass et sa radioactivité est comptée dans une géométrie bien définie, nous obtenons ainsi 3 à 4 valeurs pour des activités correspondant à un poids donné d'oxyde ce qui permet le tracé de la droite d'étalonnage.

2° - DROITES D'ETALONNAGE OBTENUES

Nous avons groupé quelques unes de nos 25 séries d'essais dans le tableau suivant et les droites d'étalonnage correspondantes sur la figure 1.

Pour les essais 1 et 2, nous avons utilisé de la poudre d'alumine calcinée et séchée soigneusement à l'étuve à 150°C .

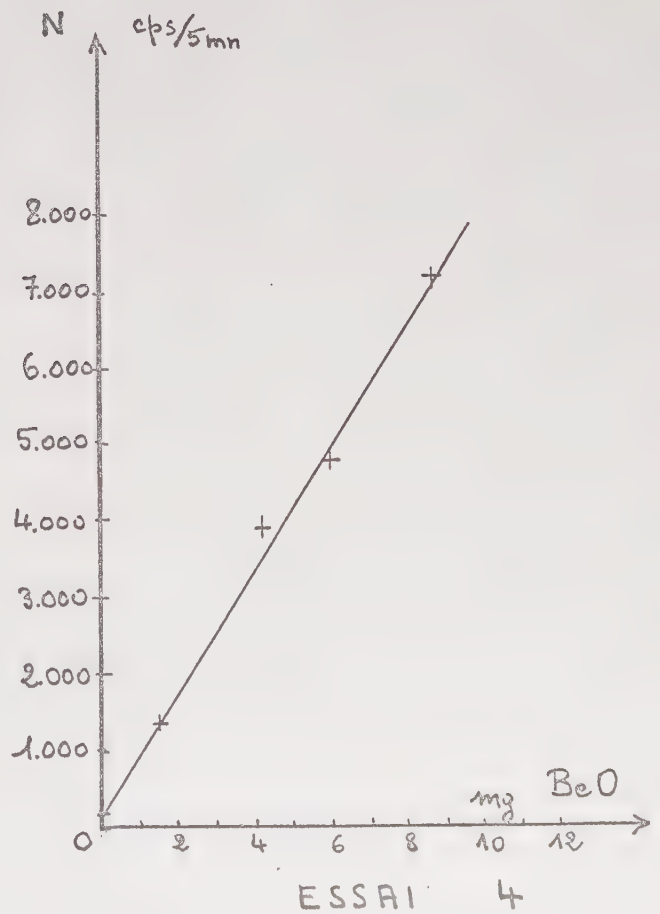
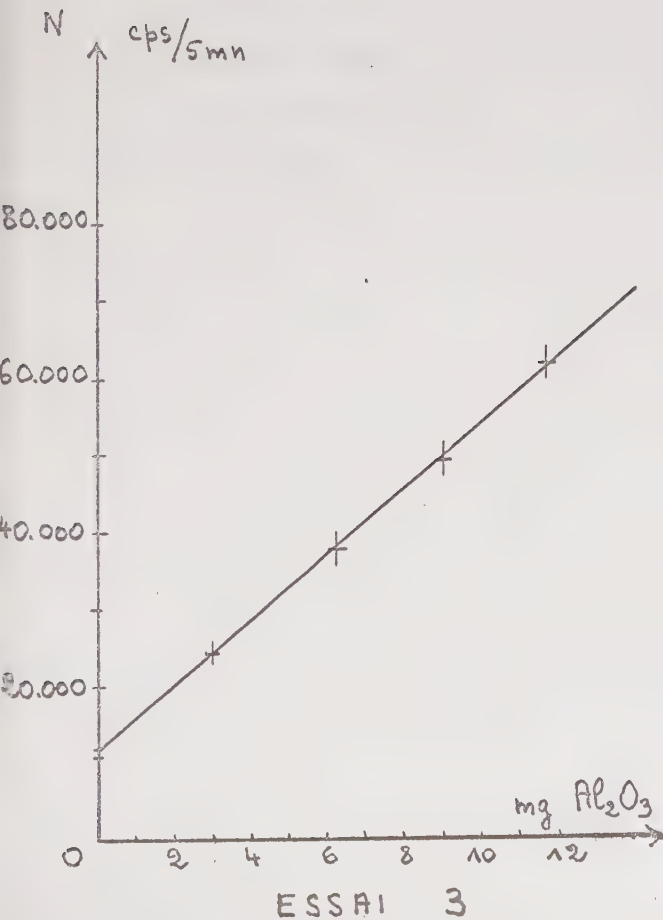
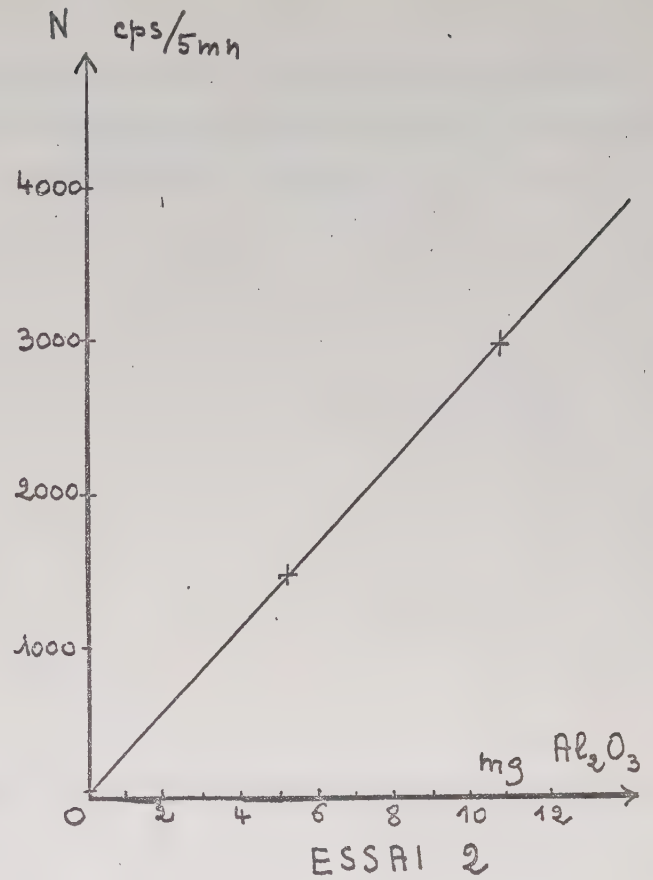
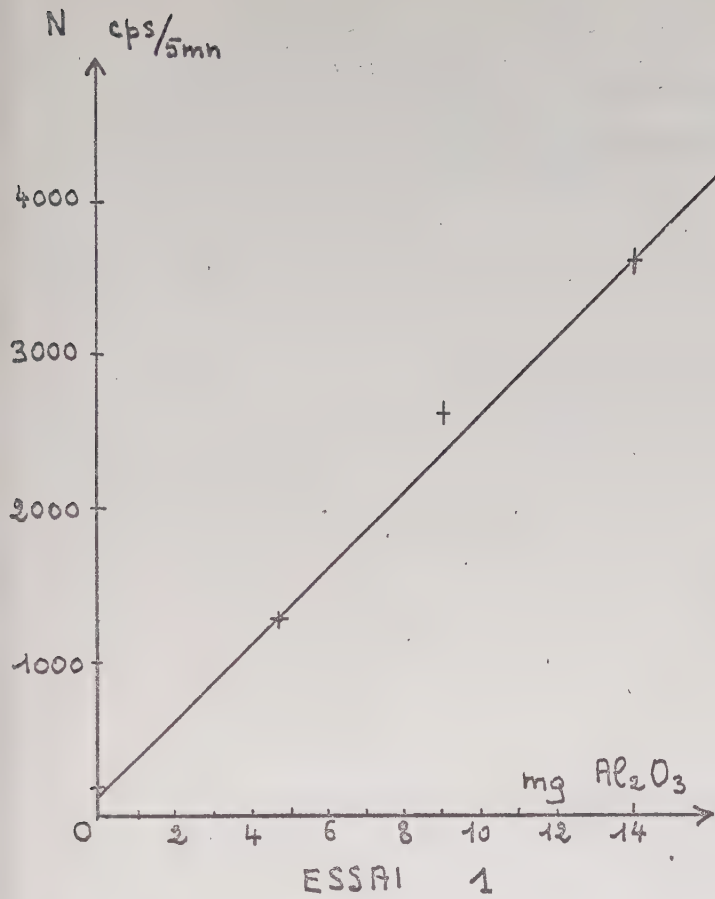
Dans l'essai 3, nous utilisons de l'alumine enveloppée dans de petits sachets

RESULTATS D'ETALONNAGE

ESSAIS		Poids Al_2O_3 ou BeO mg	Taux de comptage N cps/5 mn	N
Al_2O_3	1	0	166	13
	2	4,7	1.265	36
	3	9,0	2.628	52
	4	14,0	3.610	60
Al_2O_3	1	0	51	7
	2	5,2	1.464	38
	3	10,7	2.988	55
Al_2O_3 + Al	1	0	11.489	107
	2	3,0	23.769	154
	3	6,2	37.137	193
	4	9,0	48.865	220
	5	11,7	61.140	248
Al_2O_3 + Al	1	0	150	12
	2	1,5	1.306	36
	3	4,2	3.875	62
	4	6,0	4.733	69
	5	8,7	7.141	85

Droites d'étalonnage

15



d'aluminium. La réaction avec le brome pur démarre violemment vers 50°C et est complète. L'opération est plus longue que les précédentes et nous utilisons la précipitation avec le réactif nitromolybdique.

L'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage peut nous permettre de calculer la teneur en oxygène de l'enveloppe d'aluminium qui est d'environ 7%.

Dans l'essai 4 nous utilisons de l'oxyde de béryllium.

D'une manière générale les points sont bien alignés, l'ordonnée à l'origine faible pour des taux de comptage élevés ce qui peut permettre une bonne sensibilité. Par contre la réaction à froid n'est sans doute que très partielle et les rendements de transformation varient d'un oxyde à l'autre. Les pentes des droites d'étalonnage des taux de comptage en fonction de la teneur en oxygène de l'oxyde sont en effet différentes.

3° - ETUDE DU RENDEMENT DE TRANSFORMATION AUX BASSES TEMPERATURES (20-80°)

Dans un godet de centrifugeuse, nous mettons en réaction à des températures variables (de 20 à 80°C), sous atmosphère d'azote et avec agitation, une quantité connue d'oxyde sec avec une solution de pentabromure de phosphore dans le brome, cette dernière solution est préparée par simple addition de brome sur du phosphore rouge sous atmosphère inerte.

Après cinq minutes de réaction nous extrayons l'excès de réactif par plusieurs lavages avec du tétrachlorure de carbone suivis de centrifugation, jusqu'à l'obtention d'une solution surnageante claire.

Nous observons généralement une étape intermédiaire caractérisée par un précipité orange de PBr_5 , 2CCl_4 .

Ce premier lavage (fraction liquide n°1) est suivi d'une extraction complète par le sulfure de carbone du PBr_5 restant dans le précipité (fraction 2).

Enfin la phase solide restante est attaquée par l'alcool absolu qui extrait les bromures formés (fraction 3) et ensuite par HNO_3 qui dissout tout le reste (fraction 4).

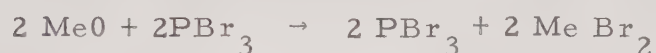
Dans chaque fraction nous dosons le phosphore par la méthode au phosphomolybdate de quinolinium (79) (80) et le métal par complexométrie avec l'E.D. T.A. (gravimétrie pour le béryllium) et nous établissons le bilan.

Les oxydes ainsi étudiés sont :



Dans un premier stade de la réaction il peut se former un composé intermédiaire, l'oxybromure de phosphore qui, en présence d'un excès métallique conduit au phosphate.

Ainsi pour un métal Me divalent nous aurions :



Nous avons effectué différents essais en présence de métal pur. Les résultats sont résumés, pour quelques essais, dans les tableaux suivants.

a) Action sur l'alumine (Essais 1, 2, 3 et 4)

En l'absence de métal, le rendement de la transformation en orthophosphate est faible, voisin de 8 à 10%. En présence d'aluminium, l'attaque du métal est naturellement vive et les rendements s'élèvent jusqu'à 20%.

Nous avons dosé le phosphore dans les différentes fractions par marquage du réactif au phosphore 32.

Les résultats, que nous ne détaillons pas, montrent la difficulté que nous rencontrons à transformer pour le précipiter le phosphore sous forme d'orthophosphate dans les différentes phases.

b) Action sur la glucine et la magnésie

Pour la glucine, le rendement est encore plus faible que pour l'alumine (de 3 à 6%) (essai 5). Par contre le rendement de transformation en phosphate de la magnésie semble augmenter rapidement lorsque la température s'élève (essais 6 et 7).

ACTION DE PBr_5 sur L'ALUMINE

ESSAI 1					
ALUMINE 110,5 Mg					
Fractions	Solvants	Brome mg	Phosphore %	Aluminium %	Composition
1	CCl_4	800	85,7	0	PBr_5
2	CS_2	98	12,1	0	PBr_5
3	Alcool	16	1,1	9,7	AlBr_3 AlPO_4
4	Acide	0	1,1	90,3	Al_2O_3 AlPO_4
ESSAI 2			ESSAI 3		
ALUMINE 491 mg ALUMINIUM 16,4 mg			ALUMINE 474 mg ALUMINIUM 13,3 mg		
Fractions	Solvants	Phosphore %	Fractions	Solvants	Phosphore %
1 et 2	CCl_4 , CS_2	73,5	1 et 2	CCl_4 , CS_2	74,0
4	Acide	26,5	4	Acide	26,0
ESSAI 4					
ALUMINE 41,5 mg ALUMINIUM 30 mg					
Fractions	Solvants	Taux de comptage $\times 10^3$		Phosphore %	
1	CCl_4	précipité	721	54,0	
2	CS_2	précipité	287	21,6	
3 et 4	Alcool et Acide	précipité	325	24,4	

ACTION de PBr_5 sur la GLUCINE et la MAGNESIE

ESSAI 5		GLUCINE 55, 3 mg		ALUMINIUM 153 mg	
Fractions		Solvants		Phosphore %	
1		C Cl ₄		57, 5	
2		C S ₂		14, 1	
3		Alcool		19, 5	
4		Acide		8, 9	
ESSAI 6		MAGNESIE 122 mg		PHOSPHORE 144 mg	
Fractions	Solvants	Brome mg	Phosphore mg	Magnésium mg	Composition
1	C Cl ₄	374	53, 50	0, 1	PBr ₃
2	C S ₂	996	76, 50	13, 7	PBr ₅ MgBr ₂
3	Acide	100	14, 75	60, 2	MgBr ₂ Mg ₃ (P04) ₂ Mg0
ESSAI 7		MAGNESIE 134, 2 mg		MAGNESIUM non attaqué 72, 0 mg	
1	C Cl ₄	220	22, 8	1, 7	PBr ₅ PBr ₃
2	C S ₂	900	101, 0	0	PBr ₅
3	H ₂ O	292	12, 6	51, 0	Mg ₃ (P04) ₂ Mg ₃ Br ₂ PBr ₃
4	Acide	0	7, 1	25, 6	Mg ₃ (P04) ₂ Mg0

CONCLUSION

Cette méthode à basse température, que nous n'avons que résumée, fut finalement abandonnée, car elle présentait les inconvénients majeurs d'un faible rendement, pas toujours reproductible, d'un risque trop grand de pollution par les solvants utilisés et de la difficulté d'opérer en atmosphère inerte. Elle eut cependant le mérite de nous orienter vers la seconde méthode en montrant l'amélioration des rendements avec l'augmentation de température.

CHAPITRE II

METHODE BASEE SUR LA SEPARATION DE L'EXCES DE
 REACTIF PAR ELEVATION DE TEMPERATURE

1 - APPAREILLAGE UTILISE

Le pentabromure de phosphore se décompose dès 100°C en donnant du brome et du tribromure de phosphore.



Le brome bout à 59°C et le tribromure de phosphore à 173°C. A partir de 200°C la séparation de l'excès de réactif est donc possible. Aussi avons nous utilisé l'appareil figuré dans le schéma 2.

Un courant de brome circule dans tout l'appareil. La nacelle (d'abord en Pyrex, puis en platine) contient une quantité d'oxyde déterminée. La solution active passe sur une colonne de BaSO_4 avant de tomber sur la nacelle.

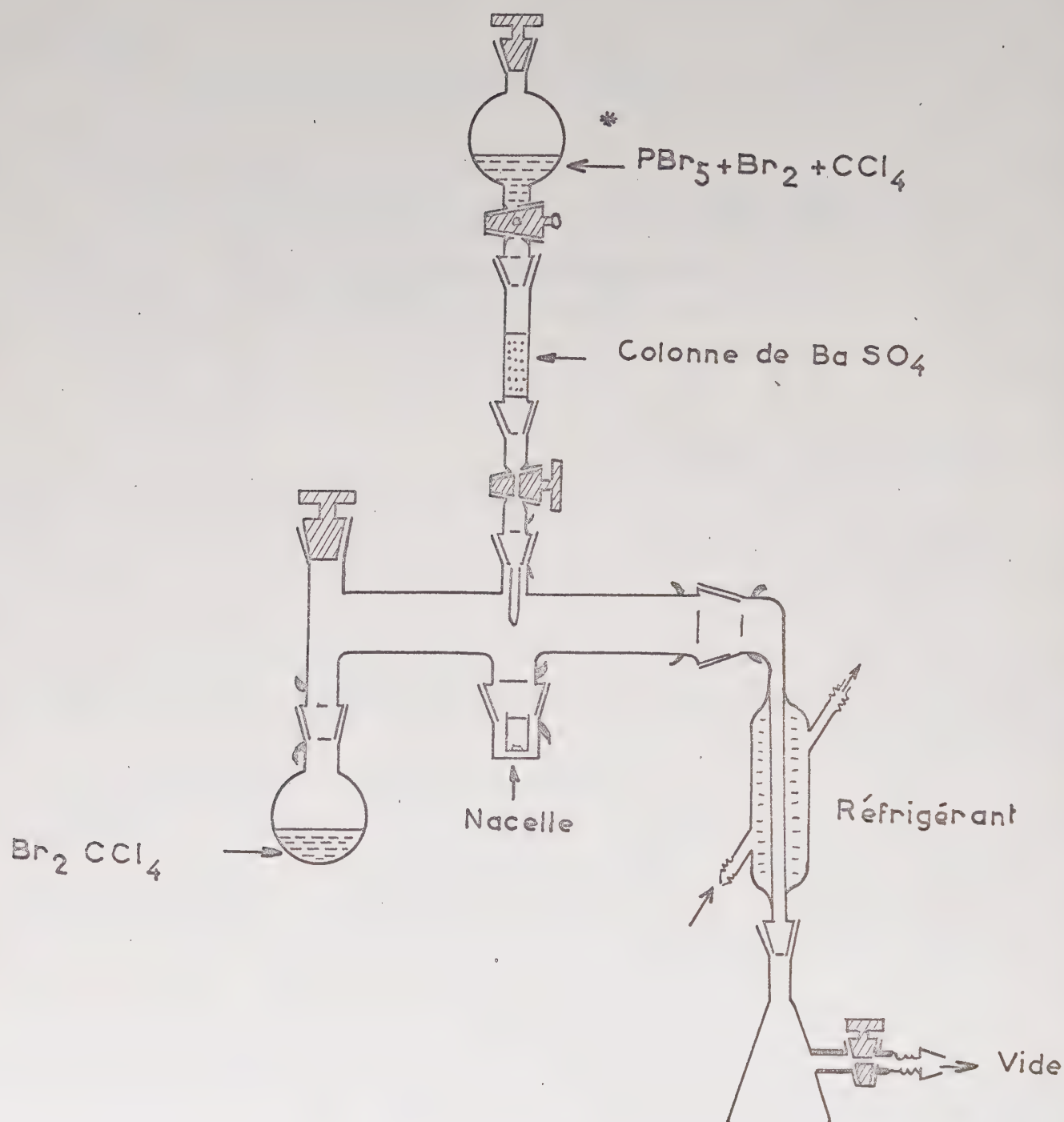
Nous laissons en contact quelques minutes puis nous chauffons doucement jusqu'à disparition complète du liquide, vers 200°C environ.

Le PBr_3 est alors entraîné par le brome.

Le produit restant après l'expérience dans le creuset est dissous dans une solution acide et précipité sous forme de phosphates ammoniacaux magnésiens en présence d'un entraîneur.

Le précipité obtenu est filtré, séché, déposé sur plaque de Plexiglass et son activité comptée dans une géométrie définie.

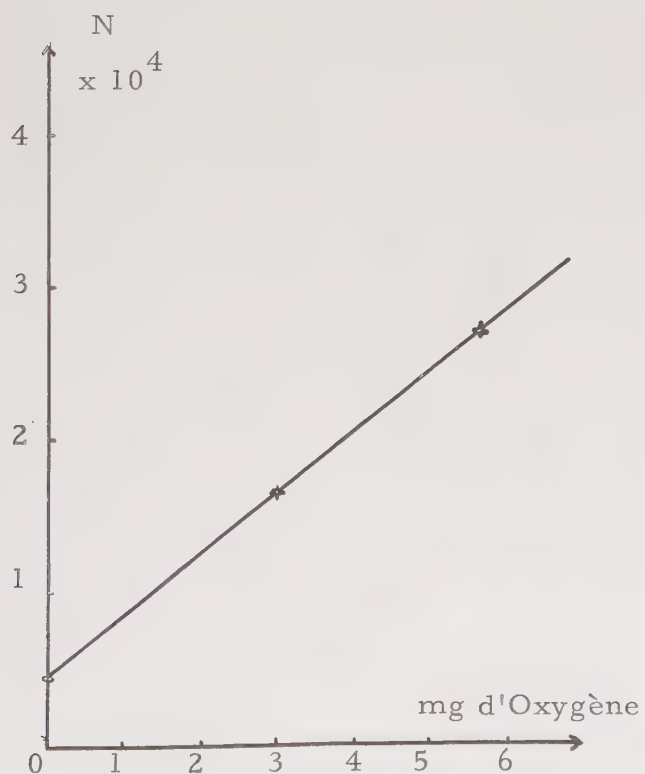
Les droites d'étalonnage obtenues (essais 1 et 2) pour la glucine et l'alumine ont des pentes différentes, ce qui traduit des différences de rendement dans la



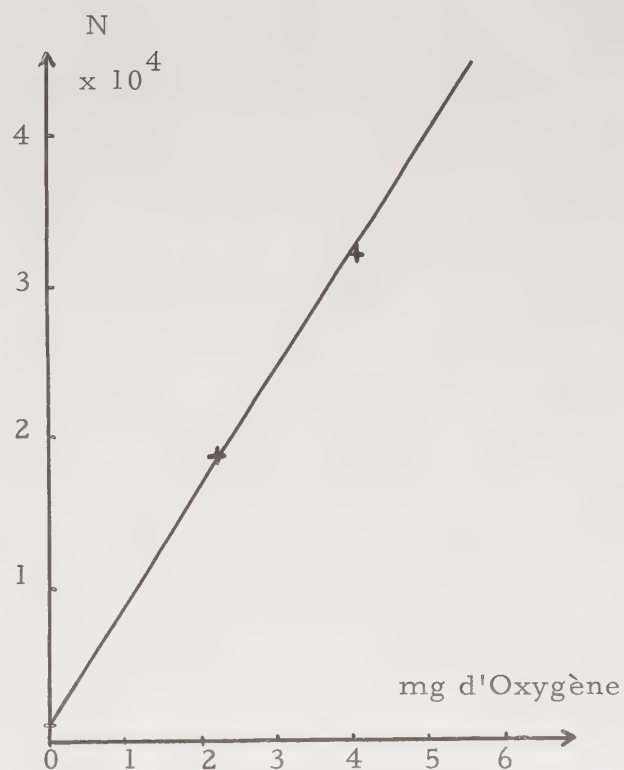
SCHEMA de L'APPAREIL N°2

RESULTATS D'ETALONNAGE

ESSAIS		Poids de BeO ou d' Al_2O_3 mg	Poids d'oxygène mg	Taux de comptage N en 5 mn.
1	1	0	0	4.500
	2	4,6	3,0	16.518
	3	8,8	5,7	27.162
BeO				
2	1	0	0	1.200
	2	4,7	2,2	18.820
	3	8,7	4,1	32.000
Al_2O_3				



ESSAI 1

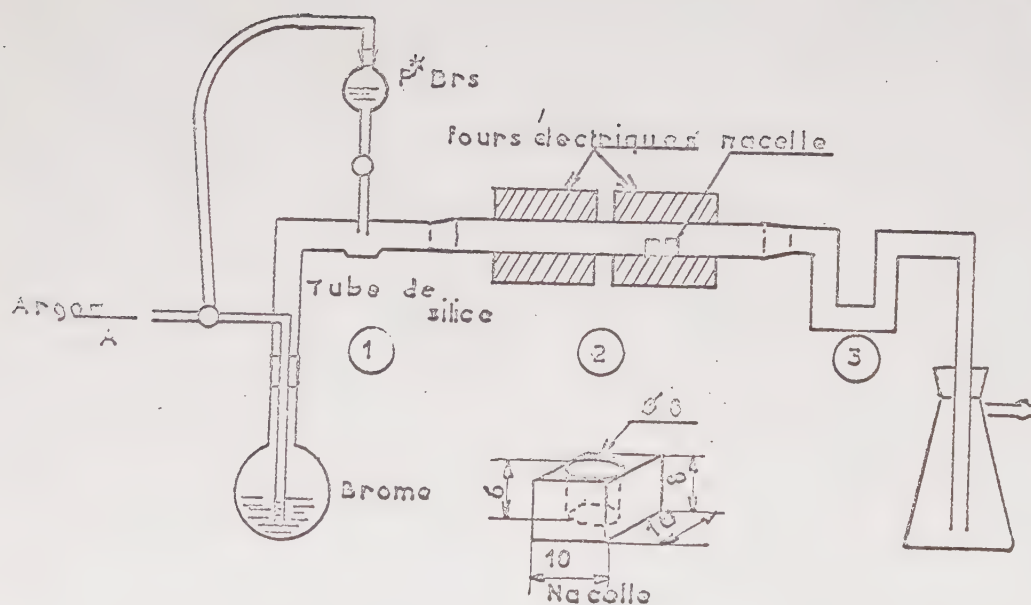


ESSAI 2

réaction de transformation. De plus l'ordonnée à l'origine n'est pas négligeable et indique un reste de pollution par excès de réactif. Enfin seul l'aluminium est attaqué entièrement ; le magnésium et le béryllium restent protégés par leurs bromures. Nous sommes conduits à opérer à des températures supérieures au point de fusion de ces bromures et l'appareil dans sa seconde version, définitive, est représenté sur le schéma 3.

Il comprend trois parties :

SCHEMA 3



- La partie gauche est en Pyrex et sert à la mise en circulation des réactifs. Le ballon contient du brome additionné de très peu de PBr_5 inactif qui s'empare des traces d'humidité restantes, l'échange isotopique ultérieur étant supposé insigni-

fiant. Un robinet à trois voies permet d'introduire un gaz inerte (azote ou argon).

- La partie centrale comprend un long tube de silice traversant le four (électrique ou à induction) dans lequel sont placées les nacelles.

- La partie droite sert à recueillir le Pentabromure de phosphore et les bromures formés, ainsi que l'excès de brome. La fiole à vide est reliée à un ballon de 5 litres muni d'un manomètre à mercure, ce qui permet de maintenir une certaine pression dans tout l'appareil.

2 - ETUDE DES REACTIONS EN FONCTION DE LA NATURE DE LA NACELLE A DIVERSES TEMPERATURES

L'étude de la réaction à diverses températures a immédiatement posé le problème de la nature de la nacelle. Nous avons essayé le platine, le silice et le graphite. C'est avec ce dernier sous forme de graphite compact et surtout de carbone vitreux que nos essais furent les plus concluants.

- Avec le platine, le dosage du phosphore et du magnésium, à partir d'une quantité connue de magnésie, conduit bien à la formule $Mg_3(PO_4)_2$ et l'absence de brome est vérifiée. Mais en présence de magnésium, la nacelle de platine est attaquée et disparaît en partie (à 700°C).

- Une succession d'essais à 750°C avec des masses connues de magnésie, dans des nacelles de silice permet de retrouver le magnésium et le phosphore dans la proportion de $Mg_3(PO_4)_2$, mais nous ne sommes pas en accord avec la réaction théorique ; la transformation en phosphate nécessite un apport d'oxygène autre que celui de l'oxyde. Cet apport peut provenir de la nacelle en silice qui perd du poids.

- Les nacelles de graphite compact ou de carbone vitreux conviennent par contre parfaitement.

Elles présentent en plus l'avantage de pouvoir être chauffées par un four à induction à l'exclusion du gros tube de silice qui les contient.

Une étude préliminaire de la réaction à des températures comprises entre 500 et 1000°C avec de la magnésie et de la glucine confirme l'hypothèse de la formation de phosphates suivant la réaction :



L'analyse aux rayons X des produits formés montre d'ailleurs l'identité de raies avec celles de l'orthophosphate correspondant.

Mode opératoire

L'ensemble de l'appareil est séché et purgé d'air par passage d'un lent courant de gaz inerte (azote ou argon) pendant une vingtaine de minutes.

A chaque expérience une quantité d'oxyde sec exactement pesée est alors placée dans une nacelle rectangulaire (1 x 3 cm) en graphite compact, qui est introduite dans le tube de silice au centre d'un four électrique ; puis l'appareil est assemblé et le courant gazeux maintenu pendant 10 minutes. (Schéma 3)

La fiole à vide est ensuite reliée au réservoir de gaz inerte et nous choisissons une pression de 2 à 20 cm de mercure.

Par chauffage du ballon contenant le brome, un lent courant gazeux s'établit. Le tribromure de phosphore est alors introduit goutte à goutte et évaporé par le rayonnement infrarouge d'un épiradiateur.

Le passage du mélange tribromure de phosphore-brome est maintenu pendant une heure.

Par chauffage, nous refoulons dans le tube en U le pentabromure de phosphore déposé sur les parois à la sortie du four.

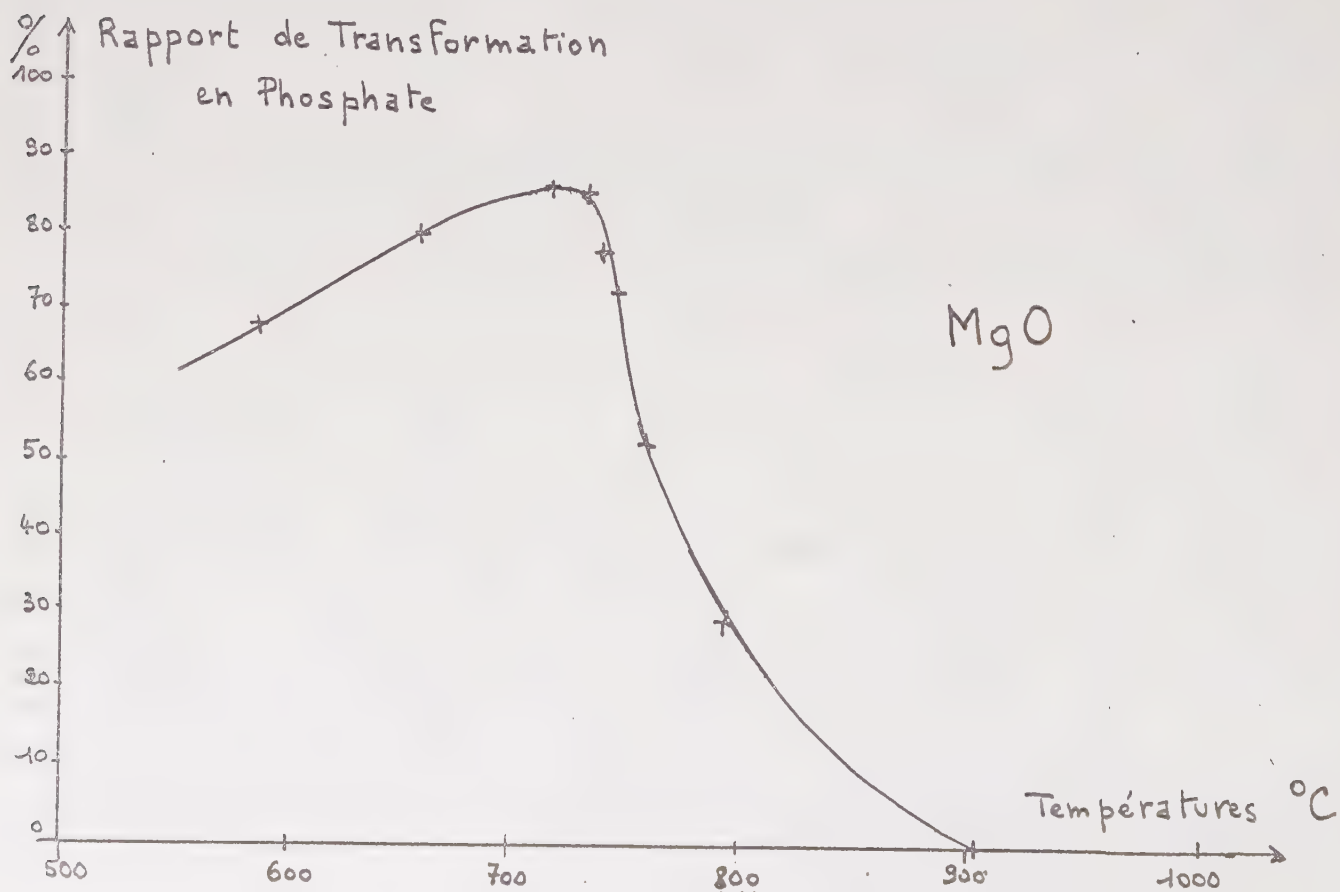
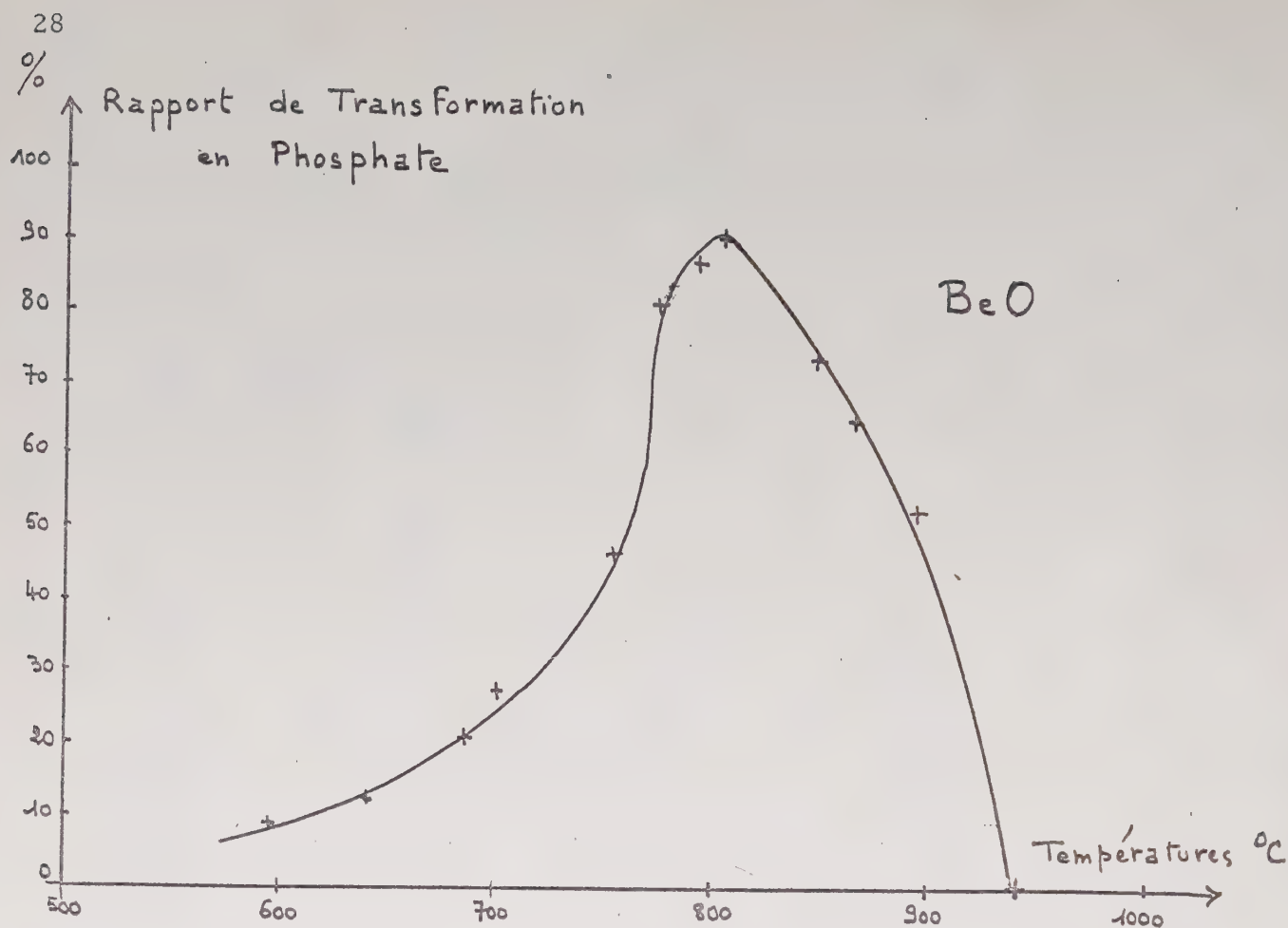
L'opération se termine par un passage de brome et de gaz inerte pendant 5 minutes environ pour éliminer les dernières traces de PBr_3 . Après démontage de l'appareil, la nacelle est récupérée et le produit obtenu, qui est dur et moulé à la nacelle, est pesé rapidement puis dissous dans une solution d'acide nitrique ; la présence ou l'absence de brome est vérifiée et le phosphore dosé par la méthode au phosphomolybdate de quinolinium. En se basant sur la réaction théorique nous pouvons calculer le rendement de transformation de l'oxyde en phosphate. La température est mesurée par un thermocouple chrome-alumel qu'on introduit entre la gaine du four et le tube de silice.

Les essais effectués à diverses températures conduisent tous à la formation de phosphates mais avec des rendements très variables. Une étude détaillée est donc

TABLEAU 1

VARIATION DU RENDEMENT DE LA REACTION EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE

p = 30 mm Hg températures °C	Poids de BeO au départ mg	Poids théorique de phosphore mg	Poids réel de phosphore mg	Rendement %
595	22,300	6,91	0,61	8,80
640	26,160	8,10	0,99	12,25
686	23,185	7,19	1,47	20,50
701	35,070	10,87	2,90	26,70
753	22,480	6,96	3,13	45,00
770	24,830	7,70	6,17	80,00
790	26,925	8,34	7,12	85,50
802	28,500	8,84	7,84	88,70
846	30,235	9,38	6,75	72,00
862	20,525	6,40	4,09	64,00
892	23,065	7,15	3,66	51,20
943	25,150	7,80	0,00	0,00
p = 30 mm Hg températures °C	Poids de MgO au départ mg	Poids théorique de phosphore mg	Poids réel de phosphore mg	Rendement %
585	32,050	6,16	4,20	68,2
659	32,030	6,15	4,90	79,7
714	32,095	6,16	5,30	86,0
730	24,710	4,75	4,05	85,3
738	30,240	5,82	4,52	77,7
744	32,195	6,18	4,45	72,0
760	26,150	5,02	2,61	52,0
795	33,070	6,35	1,84	29,0
905	28,910	5,55	0,00	0,0



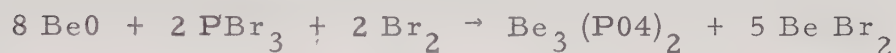
entreprise pour fixer les conditions optimales de température pour chacun des oxydes.

3 - ETUDE DES RENDEMENTS DE TRANSFORMATION OXYDE-PHOSPHATE A DIFFERENTES TEMPERATURES

a) Essais sous atmosphère d'azote avec une pression de 3 cm de mercure

1 - Cas de la glucine

La réaction attendue dans ce cas est :



Dans le tableau 1-p.27 nous donnons les résultats obtenus pour des températures de 595 à 943°C.

La courbe décroît très rapidement après 810°C.

2 - Cas de la magnésie

La réaction est du même type que pour la glucine.

Dans le tableau 1-p.27 nous donnons les résultats obtenus pour des températures comprises entre 600 et 900°C.

Après 750°C le rendement chute rapidement.

3 - Cas de l'alumine

Quelques expériences sur l'alumine ont donné les résultats suivants :

Températures °C	Rendement de transformation (%)
550	24
750	67,5
800	86,5
925	33

b) Essais sous atmosphère d'argon avec une pression de 18 cm de mercure

Nous utilisons deux fours électriques, le premier servant à préchauffer le mélange gazeux, le deuxième contenant les nacelles.

1 - Cas de la magnésie

Pour une échelle de température de 500 à 1000°C le tableau ci-après donne les résultats obtenus et la courbe montre que la température la plus favorable se situe entre 600 et 770°C. Au delà de 800°C ; le rendement diminue rapidement.

2 - Cas de la glucine

Le tableau 2 indique les résultats obtenus pour une échelle de température de 550° à 1000°C, l'allure de la courbe jusqu'à 820°C est analogue à celle obtenue précédemment.

La température la plus favorable sera donc comprise entre 780° et 860°C.

4 - INFLUENCE DES NACELLES DE GRAPHITE COMPACT ET DISCUSSION DES RESULTATS

Pour vérifier l'influence et la nature des réactions parasites possibles, nous avons fait les expériences suivantes :

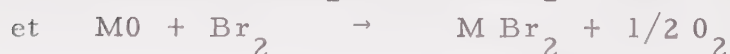
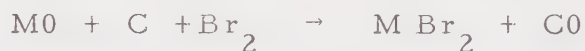
a) Action du brome sur l'oxyde contenu dans une nacelle de graphite compact

Le produit est pesé avant et après l'expérience, cette dernière se déroule dans les mêmes conditions que précédemment avec un temps de passage du brome d'une heure.

Après l'expérience nous dosons le brome dans le résidu.

Dans le cas de la glucine et de la magnésie aux températures de $T_M = 810^\circ\text{C}$ et $T_M = 700^\circ\text{C}$ nous n'avons observé aucune variation de poids et aucune trace de brome. Par contre à 900°C pour la magnésie une perte de poids de 60% est constatée ce qui explique la chute rapide du rendement de formation de phosphate à ces températures.

Nous pouvons envisager au dessus de T_m 2 réactions :



aucune variation n'est observée pour BeO à 900°C.

Une autre réaction peut contribuer éventuellement à cette chute en présence de PBr_3



TABLEAU 2

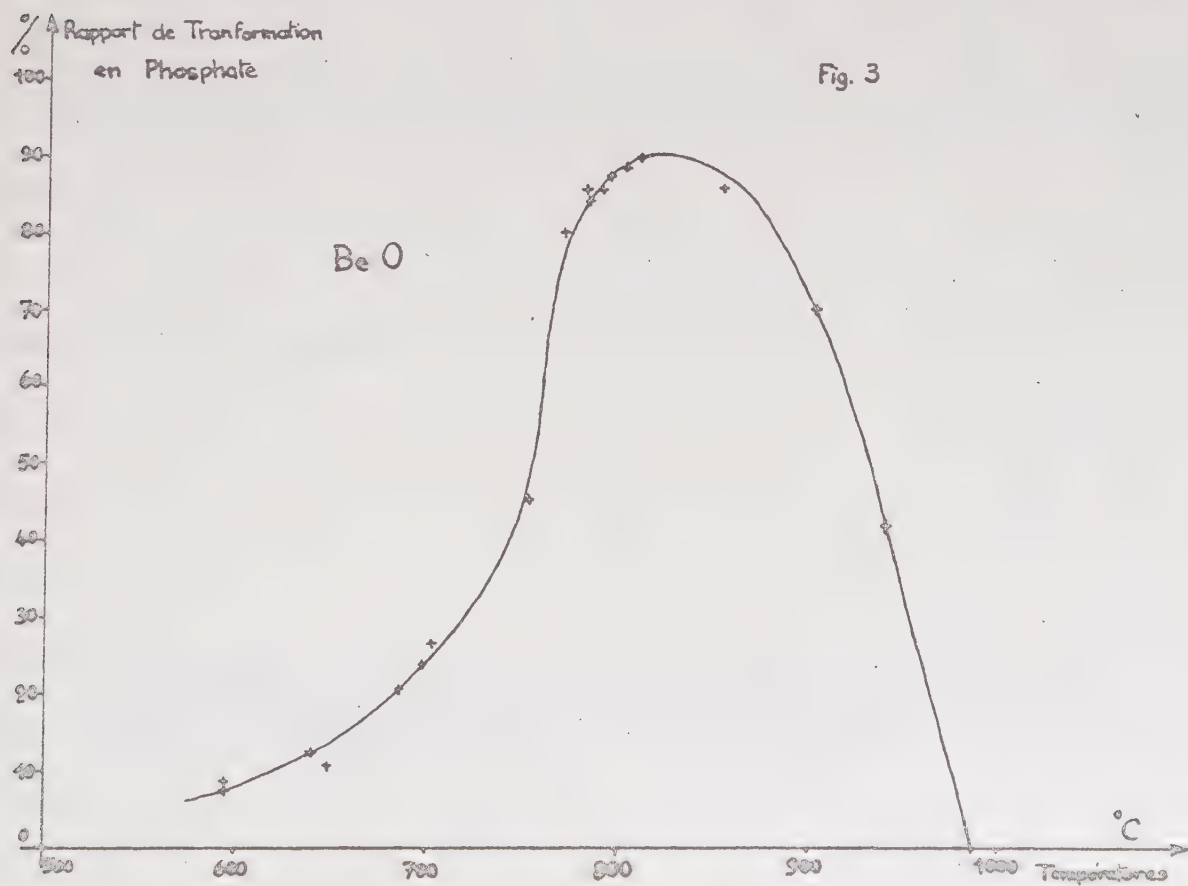
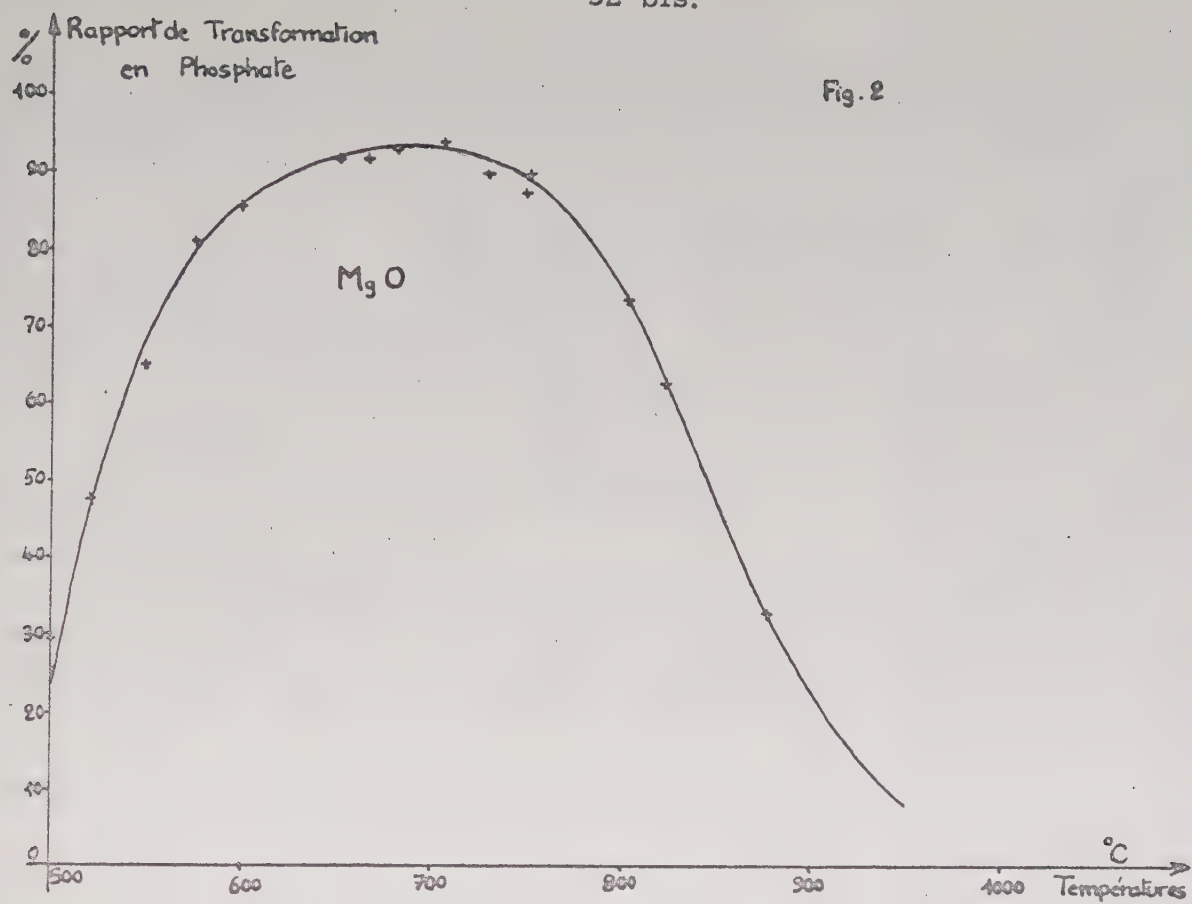
VARIATION DU RENDEMENT DE LA REACTION EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE

p = 180 mm températures °C	Poids BeO au départ mg	Poids théorique de phosphore mg	Poids réel de phosphore mg	Rendement %
595	27,830	8,6	0,654	7,6
595	22,300	6,91	0,606	8,8
640	26,160	8,10	0,992	12,25
648	22,770	7,05	0,7335	10,5
686	23,185	7,19	1,47	20,5
698	31,620	9,8	2,34	24,0
701	35,070	10,87	2,90	26,7
753	22,480	6,96	3,13	45,0
770	24,830	7,70	6,17	80,0
782	28,540	8,847	7,58	85,7
783	31,820	9,87	8,31	84,3
790	26,925	8,34	7,12	85,5
794	31,020	9,60	8,4	87,5
802	28,500	8,84	7,84	88,7
810	32,290	10	9,0	90,0
854	30,060	9,3	8,0	86,0
903	30,160	9,35	6,57	70,3
940	33,895	10,5	4,40	42,0

TABLEAU 3

VARIATION DU RENDEMENT DE LA REACTION EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE

p = 180 mm Hg température °C	Poids de MgO au départ mg	Poids de phos- phore mg	Poids réel de phosphore mg	Rendement %
500°	34,815	6,70	2,27	34,0
521°	30,300	5,827	2,77	47,5
548°	33,355	6,43	-	-
573°	31,920	6,14	4,975	81
595°	28,885	5,55	4,73	85,4
651°	31,57	6,055	5,563	92
665°	27,430	5,275	4,85	92
681°	28,340	5,46	5,076	93
705	29,795	5,72	5,38	94
728	34,105	6,55	5,85	90
748	32,610	6,27	5,475	87,5
750	31,550	6,067	5,44	90
801	34,595	6,78	5,02	74
822	32,350	6,22	3,91	63
876	32,580	6,265	2,07	33



l'oxybromure de phosphore formé étant entraîné par le courant gazeux. La transformation jusqu'au phosphate est comme nous l'avons montré, plus facile en présence de métal.

b) Action du brome sur les phosphates métalliques

Nous avons soumis à un courant de brome, dans les mêmes conditions opératoires, pendant 1 heure, des poids connus de phosphates anhydres, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$, placés dans des nacelles en graphite.

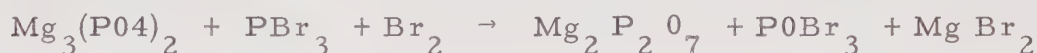
Nous ne constatons aucune variation de poids et l'analyse ne donne aucun changement de composition.

c) Action du brome et de PBr_3 sur les phosphates métalliques

Nous reprenons les expériences précédentes (b) en ajoutant PBr_3 .

Nous ne constatons aucun changement dans la composition du produit aux températures T_M .

Par contre à 900°C nous observons une diminution de poids pouvant indiquer une transformation du type :



5 - ATTAQUE DU METAL PAR LE BROME ET VOLATILITE DES BROMURES FORMES

Pour qu'un métal s'attaque progressivement et régulièrement dans un courant de brome deux conditions sont nécessaires.

a) Les bromures métalliques formés doivent être volatils à la température de l'expérience.

L'attaque du métal peut alors se développer et être totale. Dans le cas contraire une couche de bromure protège le métal.

Le tableau suivant donne les températures de fusion et d'ébullition de différents bromures pour la pression normale.

b) La température de l'expérience ne doit pas être trop élevée devant θ_F pour éliminer le risque de projection lors d'une attaque trop rapide et trop violente.

Bromures	$\theta_F^{\circ}\text{C}$	$\theta_E^{\circ}\text{C}$
Be Br ₂	490	520
Mg Br ₂	700	-
Al Br ₃	97, 15	264
Fe Br ₂	décomposé	
Fe Br ₃	sublimé et décomposé	

Cependant, pour que la transformation en phosphate se fasse avec un rendement optimum il est parfois nécessaire d'opérer à des températures nettement différentes de θ_F . C'est le cas de l'aluminium où T_M se situe entre 750 et 800°C alors que θ_F est voisin de 100°C.

Pour le magnésium par contre T_M et θ_F sont trop voisins respectivement 720 et 700°C. L'élimination du bromure est dans ce cas longue et difficile.

Dans le tableau suivant nous comparons les températures de fusion des bromures à la pression normale et les températures correspondant au meilleur rendement de transformation en phosphates pour différents métaux à une pression $p = 180$ mm de mercure.

Métaux	$\theta_F^{\circ}\text{C}$	$T_M^{\circ}\text{C}$
Aluminium	97	750-800
Béryllium	490	780-850
Magnésium	700	650-750
Fer	sublimé et décomposé	600-750°

Dans le cas où θ_F et T_M sont très différents il est possible de commencer l'attaque un peu au dessus de θ_F puis d'augmenter progressivement la température jusqu'à T_M avant de faire passer PBr_3 actif.

6 - MARCHE DE L'ANALYSE

a) Préparation du tribromure actif

Elle s'effectue par union des éléments en présence d'un excès de phosphore afin d'éviter la formation de pentabromure. Le réacteur comporte un agitateur magnétique et est surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le brome est introduit goutte à goutte dans ce dernier réacteur préalablement chargé en phosphore actif, au moyen d'une ampoule.

En fin de réaction, le tribromure est distillé et recueilli dans un récipient de stockage sous atmosphère d'argon où il se conserve parfaitement durant une quinzaine de jours.

b) Mise sous atmosphère inerte et attaque du métal

La mise en régime des fours demande environ 2 heures de fonctionnement. L'appareil est soigneusement purgé d'air par l'établissement d'un lent courant gazeux d'argon pendant 20 minutes, puis 2 à 3 nacelles en graphite compact de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ contenant le métal et des quantités connues d'oxyde sont introduites dans le tube de silice, au milieu du deuxième four ; l'appareil est alors assemblé et un lent courant d'argon passe pendant 10 minutes.

Le brome est ensuite porté à douce ébullition en même temps que la pression dans l'enceinte est amenée et maintenue à 18 cm de mercure au-dessus de la pression atmosphérique. Le tribromure est alors introduit goutte à goutte et volatilisé par épiradiateur. Le régime est lent et l'opération dure une heure, un courant d'argon est repris avant démontage pendant $1/4$ d'heure environ.

7 - ETALONNAGE

En tenant compte des résultats précédents et par l'étude de la géométrie de comptage, de l'efficacité du détecteur, de l'activité spécifique du tribromure, un dosage absolu est en principe possible. Il est néanmoins plus simple d'opérer par comparaison comme on le fait généralement pour toute méthode utilisant les radio-éléments.

Pour cela nous réalisons trois essais (ou plus) avec des quantités de l'oxy-

de pur correspondant, variant de 0,5 à 10 mg. Les petits creusets, tous identiques, sont comptés en G.M. dans une géométrie bien déterminée et nous portons leurs activités en fonction de leur teneur en oxygène. Sauf incident et compte tenu de la statistique de comptage, ces trois points (ou plus) s'alignent sur une droite passant par l'origine, dont la pente est caractéristique en particulier de l'activité spécifique du tribromure.

On peut vérifier que cette pente est pratiquement la même pour BeO et MgO lors des opérations à 810°C et 700°C respectivement, comme on le constate sur la figure 4.

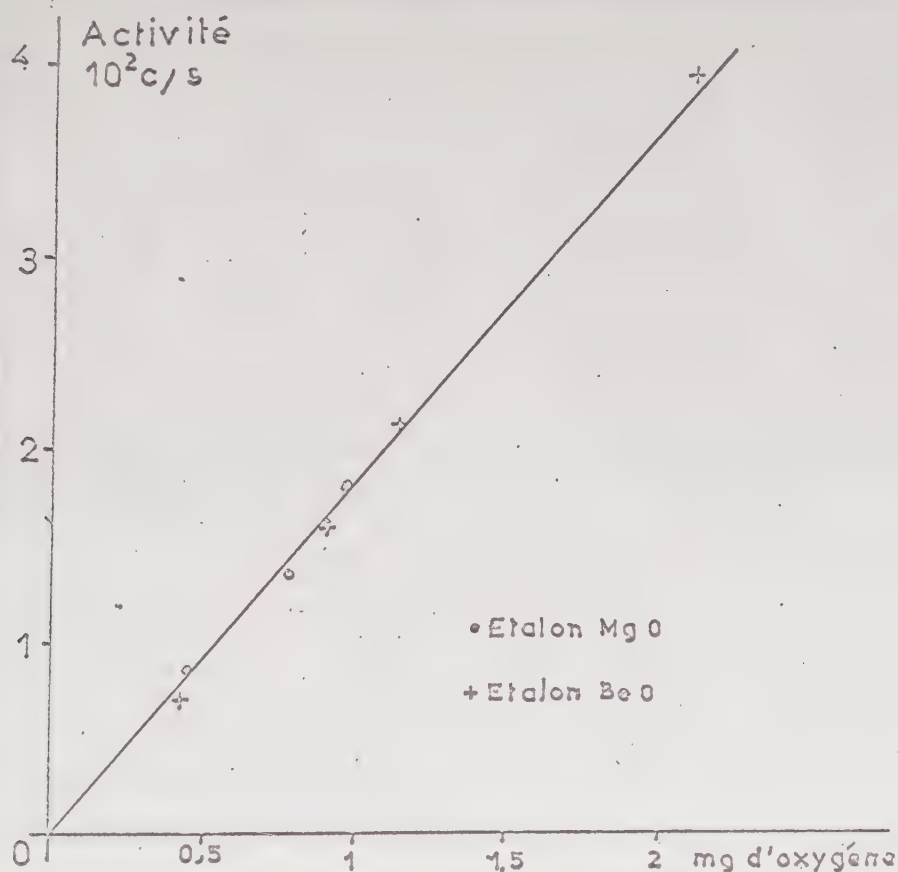


fig.4

Nous avons effectué une dizaine de courbes d'étalonnage de ce type.

Bien qu'on ne connaisse pas toujours la nature des liaisons entre oxygène et métal, dans ces métaux purs à faible teneur en oxygène, nous avons vérifié que des dosages effectués ainsi, avec des bérylliums dont la teneur en oxygène avait été déterminée à l'accélérateur linéaire par M. ENGELMANN, sont corrects.

Résultats d'étalonnage

ESSAIS		Poids d'Oxyde mg	Poids d'oxygène	N - BF	$\sqrt{N}$
BeO 810° C	1	0, 660	0, 422	6.575	81
	2	1, 390	0, 890	15.500	125
	3	3, 280	2, 10	38.860	197
	4	1, 790	1, 145	20.584	132
MgO 700° C 625° C	1	1, 215	0, 482	8.457	92
	2	1, 895	0, 753	13.645	117
	3	2, 380	0, 945	17.891	134

8 - DOSAGES

La droite d'étalonnage pour un tribromure étant faite, le dosage s'effectue en mettant côte à côte deux creusets (quelquefois trois) contenant respectivement l'échantillon (de 10 à 500 mg) et une quantité connue d'oxyde qui servira de témoin.

L'attaque est contrôlée comme on l'a décrite précédemment et en fin d'opération, les deux creusets sont comptés dans la géométrie admise une fois pour toutes. Les taux de comptage sont éventuellement corrigés de la décroissance ($T = 14,3$ jours) ; on vérifie que le point correspondant à l'oxyde-test tombe bien sur la droite d'étalonnage et la teneur en oxygène de l'échantillon se déduit immédiatement de l'abscisse de son point représentatif.

9 - SENSIBILITE ET PRECISION

La sensibilité de la méthode dépend essentiellement de l'activité spécifique du tribromure de phosphore marqué. En utilisant pour sa préparation un phosphore irradié sous un flux de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ et en se fixant un taux de comptage mini-

mum de 60 impulsions/minute au G.M., la sensibilité serait de $2.10^{-2} \mu\text{g}$, c'est à dire de 0,2 p.p.m. pour un échantillon de 100 mg.

Cette sensibilité théorique est donc assez grande. Pour lui conserver un sens, on rencontre deux difficultés principales : d'une part la nécessité d'un décapage préalable si la teneur superficielle n'intéresse pas, ce qui est généralement le cas, et d'autre part le risque de pollution accidentelle en cours d'exécution. Ces méthodes ne présentent naturellement pas à cet égard les mêmes sécurités que l'analyse par activation. Ces pollutions peuvent provenir des réactifs eux-mêmes, mais en principe cette erreur est minimisée par le fait que les mêmes produits servent à l'établissement de la droite d'étalonnage. De plus cette droite passe par l'origine et les essais témoins sont corrects. Un deuxième type de pollution peut provenir du creuset lui-même qui adsorbe un peu de tribromure ; leur activité propre s'élève en effet au fur et à mesure de leur usage et cet effet parasite doit alors être corrigé par l'introduction dans le tube d'expérience d'un creuset vide qui sert de mesure de cette contamination.

Si l'on tient compte de ces causes d'erreurs possibles, jointes aussi au fait que dans le petit creuset de graphite le phosphate marqué n'occupe pas toujours la même place, on peut estimer la précision actuelle à 10-20% dans le domaine des 200 p.p.m. Nos essais sont jusqu'à ce jour insuffisants pour avancer des chiffres dans le domaine des plus faibles teneurs. On peut espérer améliorer cette précision par une plus grande maîtrise de la réaction et par une réussite plus grande du décapage préalable. Il ne faut pas oublier que les échantillons sont habituellement assez petits (de 10 à 200 mg) et que la couche superficielle et l'hétérogénéité de la masse à analyser prennent d'autant plus d'importance.

A titre indicatif, nous donnons les résultats obtenus sur un béryllium à très forte teneur (2,7% de BeO) en plusieurs essais avec des solutions de tribromure d'activités spécifiques différentes et dans des conditions expérimentales de durée et de fonctionnement variées.

La précision médiocre s'explique ici surtout par la pluralité des étalonnages, mais le problème de l'hétérogénéité de l'échantillon global se pose toujours.

Masse de Be (mg)	Masse de l'oxygène calculée	Masse de l'oxygène trouvée	Précision %
20,755	0,359	0,360	+ 0,3
13,320	0,230	0,475 (?)	
34,330	0,593	0,564	- 4,9
31,020	0,536	0,560	- 4,5
30,580	0,529	0,553	+ 4,5
38,450	0,664	0,640	- 3,6

10 - POSSIBILITE D'AMELIORATION DE LA METHODE

Le graphite compact que nous avons utilisé pour nos nacelles présente l'inconvénient d'adsorber une certaine quantité de réactif actif et ce n'est qu'après passage d'un courant de brome que nous arrivons à éliminer en grande partie le réactif adsorbé. Le carbone vitreux par contre ne présente pas cet inconvénient et peut permettre d'améliorer la sensibilité de la méthode.

L'attaque du métal peut d'autre part être contrôlée en utilisant un four haute fréquence qui porte uniquement la nacelle en graphite compact ou en carbone vitreux à la température désirée, le tube de silice restant froid. Certaines pollutions sont ainsi évitées.

CONCLUSION

Le dosage de l'oxygène dans un métal, par notre technique au moyen d'un réactif radioactif, est possible si les conditions suivantes sont réalisées :

1 - La température T_M , correspondant à un rendement de transformation en phosphate optimum, est supérieure à la température de fusion du bromure métallique. A cette même température $T_M =$

2 - Le métal donne un phosphate non volatil

3 - La réduction par la nacelle est négligeable.

4 - Les phosphates métalliques formés ne subissent pas de transformations au cours de la réaction.

DEUXIEME PARTIE

DOSAGE DE L'OXYGENE PAR ACTIVATION AUX NEUTRONS RAPIDES DE 14 MEV. ETALONNAGE ET PRECISION DANS LES MESURES

INTRODUCTION

Le dosage de traces d'oxygène dans les métaux au moyen de neutrons rapides de 14 MeV a obtenu jusqu'ici beaucoup de succès. Il existe plus de 35 publications sur ce sujet.

Pour des teneurs en oxygène supérieures à 50 p.p.m., cette technique présente en effet les mêmes avantages que celles qui utilisent des particules chargées ou des gammas : rapidité et caractère non destructif. Elle est de plus indépendante de la forme chimique de l'oxygène dans l'échantillon et ne nécessite qu'un appareillage simple se prêtant bien à une analyse de routine dans le domaine industriel.

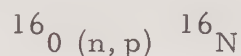
La sensibilité de la méthode étant limitée par le flux maximum de neutrons disponible, fonction de la cible tritiée, notre but est surtout l'amélioration de la précision et de la reproductibilité des résultats.

Nous avons utilisé deux méthodes, l'une avec un étalon secondaire, l'autre avec un étalon interne associé. Le dosage particulier de l'oxygène dans le bore a d'autre part été étudié.

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

L'oxygène 16 a une abondance isotopique de 99,759%. Soumis à l'action des neutrons rapides de 14 MeV il donne lieu à la réaction nucléaire :



de section efficace voisine de 49 mb.

La période du radioélément formé ^{16}N est de 7,36 s.

$$(\lambda = 0,09418 \text{ en } s^{-1})$$

Son schéma de désintégration est le suivant :

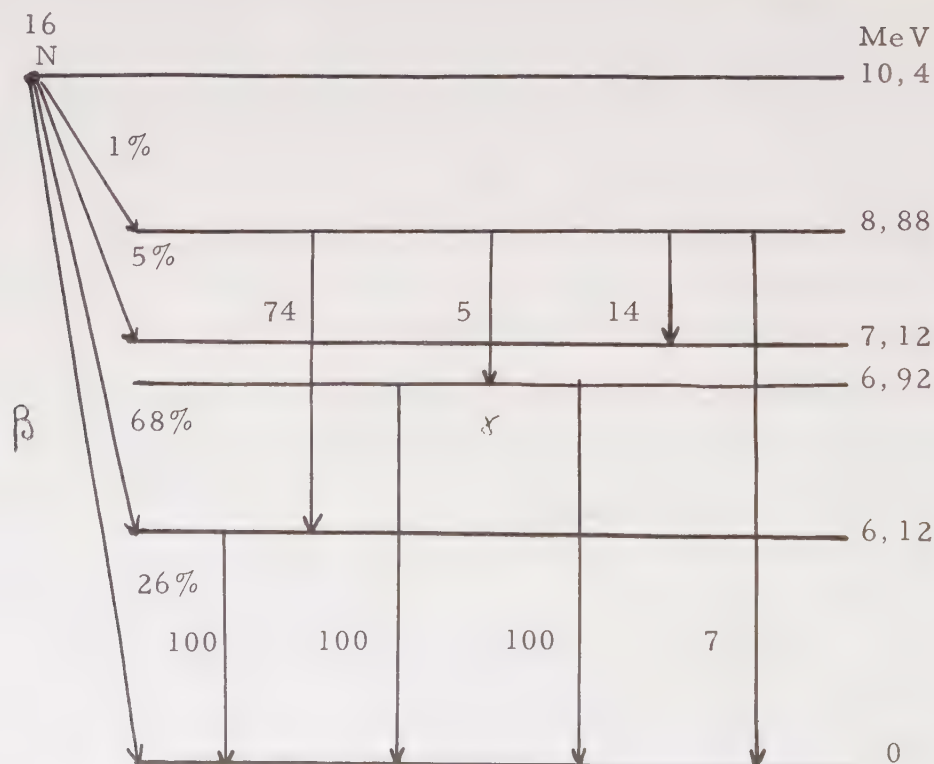


Figure 1

Nous pouvons donc envisager :

a) Le comptage des β

Deux spectres continus β d'énergie maximum respective de 10,4 et 4,3 MeV sont les voies de désintégration dans 26% et 68% des cas. Très peu de radioéléments ont des émissions β aussi énergiques. Un simple compteur G.M., entouré d'un absorbant suffisant pour éliminer tous les β d'énergie inférieure à un certain seuil variable, voisin de 3 MeV, pourrait convenir. Mais alors une fraction prépondérante du spectre le plus mou et le plus intense serait coupée et le rendement deviendrait assez faible.

b) Le comptage des γ

C'est la solution la plus généralement adoptée. Ces γ sont très énergiques 6,12 MeV et 7,0 MeV pour 68% et 5% des désintégrations. En plaçant un seuil inférieur vers 4 MeV la plupart des autres γ sont éliminés. Les deux éléments pouvant interférer sont :

1 - Le fluor qui conduit aussi à ^{16}N par la réaction nucléaire
 $^{19}\text{F} (n, \alpha) ^{16}\text{N}$

2 - Le bore par les émissions γ très énergiques du ^{11}Be obtenu par la réaction nucléaire : $^{11}\text{B} (n, p) ^{11}\text{Be}$

Malheureusement l'efficacité des comptages en γ même avec de gros cristaux de NaI (Tl) reste faible; l'étude comparative des efficacités des scintillateurs NaI (Tl), plastiques et liquides pour la détection des γ a été faite par G. BURDET et J.C. POIZAT (36).

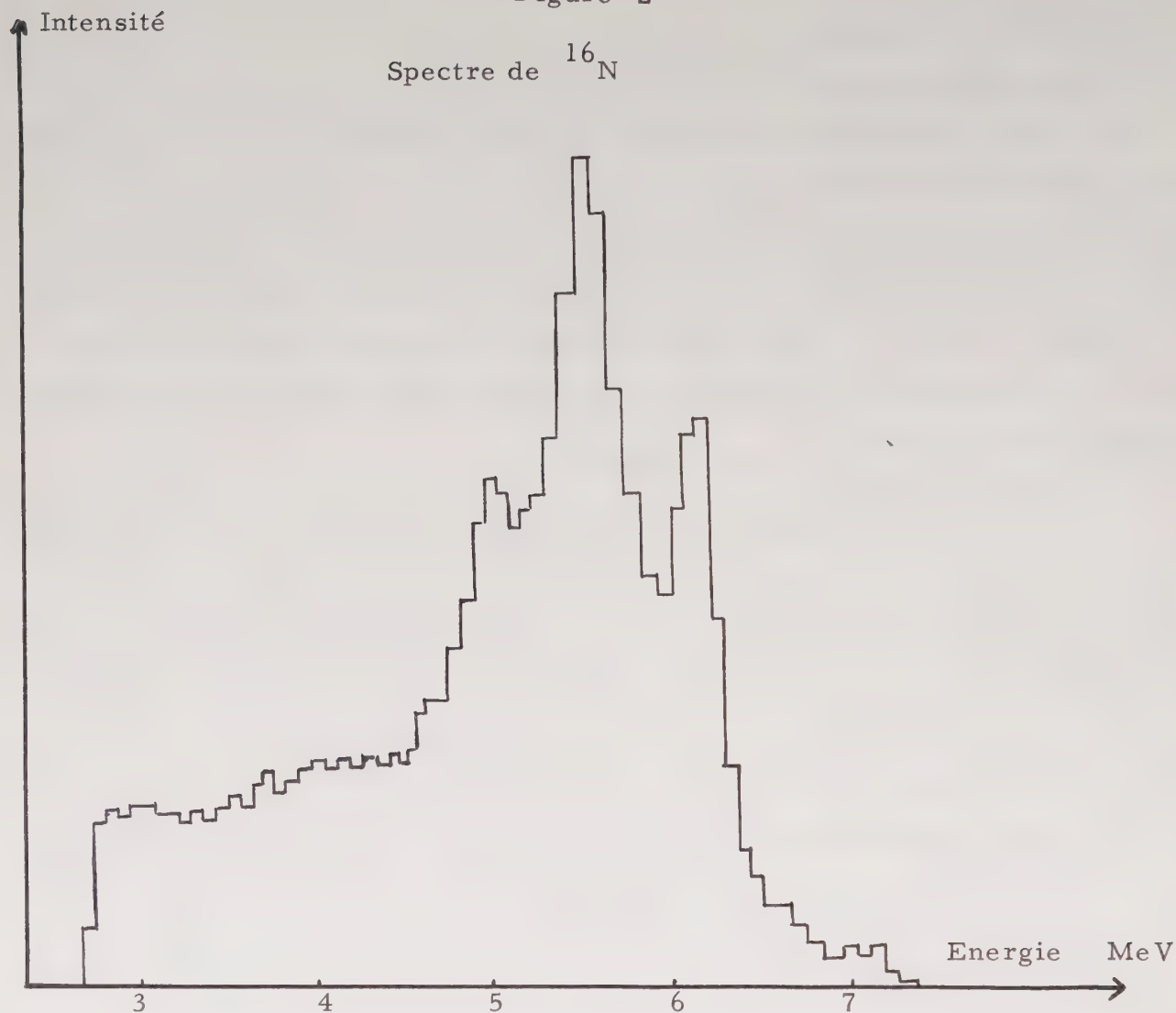
L'efficacité de notre détecteur (cristal puits NaI (Tl) 4" x 3") est d'environ 20%. Le spectre γ de ^{16}N est représenté sur la figure 2.

Bibliographie

Nous avons réuni dans un tableau les principaux travaux antérieurs.

Nous indiquons d'abord le nom des auteurs ainsi que l'année de parution de la publication, puis les numéros de référence ; le système de comptage adopté β ou γ la nature des échantillons dans lesquels l'oxygène a été dosé ; le temps d'irradiation ; le temps de transfert de la position d'irradiation à la position de comptage, le temps

Figure 2



de comptage, le flux exprimé en neutrons $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou en neutrons/s ; le choix de l'étalon ; le poids moyen de l'échantillon ; la précision de la méthode pour une teneur donnée d'oxygène et enfin la durée moyenne d'une expérience.

La technique généralement employée par la plupart des auteurs consiste à comparer les activités dues à l'oxygène dans l'échantillon et dans l'étalon au cours de deux irradiations successives dans des géométries semblables.

La normalisation du flux, qui doit alors être contrôlée avec soin, représente le plus gros problème et la principale source d'erreurs.

Nous reviendrons sur ce sujet au cours d'une étude spéciale.

J.M. GILMORE, D.E. HULL (37)

F.A. IDDINGS (38)

exposent quelques uns des procédés utilisés.

- a) l'activité de l'eau de refroidissement de la cible (7)
- b) compteur BF_3 (10)-(18) compteur à fission (6)
- c) scintillateurs plastiques (9-15)
- d) système de référence

1 - activité d'un corps de référence exposé au même flux de neutrons que l'échantillon : disques de cuivre (7) (16)

2- circuit R.C. (12) (13) (14)

Cette première technique est dite "avec étalon externe".

Nous pensons l'avoir améliorée grâce au choix de l'étalon secondaire que permet notre appareillage rapide.

Une deuxième technique dite "avec étalon interne", détaillée par E. CARRAI et F. GADDA (11) évite cette normalisation mais pas tous les risques d'erreurs dues à des variations spatiales et temporelles du flux. Nous avons réussi, en la modifiant, à éliminer ce risque.

Dosage de l'oxygène par activation aux neutrons rapides de 14 MeV

TABLEAU BIBLIOGRAPHIQUE

Auteurs et années de Publications	N° Référent	Choix de l'échantillon	Nature des échantillons	Temps d'irradiation	Temps de comptage	Flux neutronique $\phi_{n/2/s/cm^2}$	Nature des étalons	Poids des échantillons en grammes	Précision % pour un teneur en p.p.m. d'oxygène	Durée d'une expérience
LBOV et NAUMONA 1959	1	9	-	15	Décroissance multiéchantillon pendant 1,5 mn	$10^7 - 10^8$		1,0	1000 ppm - 10%	
COLEMAN et PERKINS 1959-1960-1961-1962	2, 3, 4 et 5, 6	8 puis 9	Be Aciers Cu, Ti Nb	10	20	10^{10}	Petrapex	-	1000 ppm - 7 % 100-1000 ppm - 10% 20 - 50 ppm - 15%	
EL. STEELE et MEINKE 1962	7	9	-	30	4	10^8	Acide Oxalique	100	10 ppm limite - 10-15%	7 mn
D.J. VEAL C.F. COOK 1962	8	9	Octadécyl- not-cho- lestérol Polybuta- diène	72	0,53	72	Acide benzoïque	0,1	10 000 ppm - 17 %	
JM. MAC CRARY I.L. MORGAN BOGGERLY 1961	9	9	Be	30	1	$1,8 \cdot 10^8$	Méthanal + isooxane	20	40 000 ppm - 5 % 10 000 ppm - 5 % 5 000 ppm - 15 % 300 ppm - 20 %	10 sec - saies par 6- chantil- lon
F. CERREAI F. GADDA 1962	11	9	Zr	10	-	10^9	étalon interne 2 standards sand- wich- Al + Al ₂ O ₃	-	1000 à 2000 - 10 %	20 mn

Auteurs et années de Publications	N° Références	date	Nature des échantillons	t irradiation	t transfert	temps de comptage	Flux $\mu\text{m}^2/\text{s}$	Nature des étalons	Poids des échantillons en grammes	Précision % pour un teneur en ppm d'oxygène	Durée d'une expérience
R.A. STALLWOOD W.E. MOTT D.T. FANALE 1963	10	v	Produits organiques huiles minérales	20	0,3	18	10^8	40,5 % d'oxygène = dibutylcarbitol + huile minérale blanche > 0,5 % d'oxygène = acide phthalique + terphenyl	6,5	100 ppm - 10 % 30 ppm - 25 %	
I. FUJII H. MUTO, KOGAWA A. TANI 1963-1964	12 13	v	-	-	-	60	10^{10}	acide benzoïque ZnO sodium oxalate potassium acide phosphate acide sulfonique	0,1-1 4	10 % d'oxygène à 5 % 100 à 300 mg d'oxygène à 3 - 5 % par échantillon	1,5 mn
O.U. ANDERS D.W. BRIDEN 1964	14	v	oxydes Nylon corps organiques	30	2	20	$5 \cdot 10^7$	-	1 à 15	1 à 100 % d'oxygène à 2 %	2 mn
J. WING 1964	15	v	Météorites Roches	18	1,8	multi-échelle 2, 41	10^{10}	Silice, quartz haute pureté	1,0 0,3 à 0,6	1000 ppm - 5 %	
G. AUDOUIN P. GUAZZONI J. LAVERLOCHERE Mai 1963	16	v	Be, Ta, Zr Fe, Al, Hf S, Y, Nb Ti, Sb	20		multi-échelle 2 s par canal	10^8	Plexiglass	-	Reproductibilité sur étalon 7 - 20 %	
J.P.F. SELLSCHOP J.M. NELSON 1964	17	v	acier, Be Li, minéraux	-	-	-		-	-	10 %	
NICKEL, ROTTMAN STOCKER, KLOSTER PFLUGMACKER FROBERG 1964	18 19	v	Aciers poudres	-	1,8	30	10^8	Oxydes	50	40-100 ppm - 16 % 500-1200 ppm - 5 %	2,5 mn

Auteurs et années de Publications	N° référence	Indice v	Nature des échantillons	Temps d'irradiation	Temps de comptage	Flux $\eta/cm^2/s$ n/d	Nature des étalons	Poids des échantillons en grammes	Précision % pour un teneur en ppm d'oxygène	Durée d'une expérience
VOLBORTH A. BANTA 1964	20	v	Roches Miné-raux			7.10^8	eau, TiO_2 Al_2O_3 calcinés	2,0	-	80 par jour
W.F. HARRIS 1964	21	v	Fe, Ni, Si-Fe Mo-Al	24	3	24	10^8	As_2O_3	7 à 30	-
D. GIBBONS G. OLIVES 1964	22	v	Hydro-carbure	20	-	30	10^8	Dioxane + hydro-carbure base	-	-
J.E. STRAIN W.J. ROSS 1964	23	v	-	10	1,6	24	-	-	18	-
A. METCALF 1964	24	v	Acier	30	-	-	5.10^9	-	Jusqu'à 100 g. 1000 ppm - + 5% 100 ppm - + 10%	-
O.U. ANDERS D.W. BRIDEN 1965	25	v	Césium	30	4	18	2.10^8	-	12	de 5 à 500 ppm
J.T. BYRNE C.T. ILSLEY J. PRICE 1965	26	v	Béryllium	15	-	15	10^9 Be standard	20 50 200	9000 ppm à + 3,56% Déviation standard	2 min
D.E. WOOD L.C. PASZTOR 1965	27	v	Aciers	-	-	25	10^{11} Mylar	1-3 7-50	30-300 ppm +10% + 2% 1% - + 3%	-
R. B. FRICIONI 1965	28	v	Aciers	15	-	30	-	-	130 ppm + 8-10 %	-

CHAPITRE II

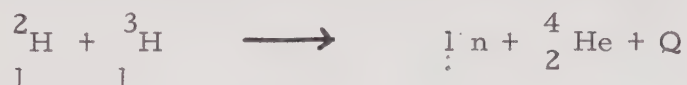
DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé comprend naturellement un générateur de neutrons, un convoyeur pneumatique rapide et un groupe d'appareils de mesure.

1 - Le générateur de neutron

Il se compose d'un accélérateur électrostatique SAMES de 150 KeV qui produit des deutons. Ces derniers viennent frapper une cible tritiée C.E.A.

Les neutrons rapides de 14 MeV sont produits suivant la réaction nucléaire



$$Q = 17,6 \text{ MeV}$$

Le flux de neutrons est presque isotropique dans tout le secteur alors que l'énergie des neutrons émis varie entre 14,09 et 15,10 MeV suivant l'angle (de 90 à 0°) pour des deutons de 200 KeV.

L'intensité de notre flux neutronique peut atteindre $10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Son contrôle est assuré par l'activité de ^{16}N provenant de l'eau de refroidissement de la cible qui passe dans un serpentin placé autour d'un compteur Geiger-Muller. Ce dernier est relié à un ensemble de comptage et à un enregistreur. Le graphique d'irradiation indique immédiatement si des variations notables ont eu lieu en cours d'irradiation. Une échelle de comptage déclenchée automatiquement intègre le nombre de coups reçus pendant l'irradiation.

2 - Le convoyeur pneumatique rapide

C'est la partie originale de notre installation. Elle fut conçue et mise au point par J. MARTIN (81).

Un système d'éjection automatique permet le début des comptages 1,5 à 2 s après la fin de l'irradiation.

Cinq parties distinctes le composent :

- 1 - Les containers de transport ou "Rabbits"
- 2 - Le tube de transfert
- 3 - La tête qui relie et positionne le rabbit vis à vis de l'accélérateur
- 4 - Le mécanisme d'éjection
- 5 - La réception du rabbit après irradiation

1 - "Rabbits"

Ils servent au transport de l'échantillon.

Le schéma n°1 nous en donne la représentation. Les tiges latérales, la porte, les ressorts et la rondelle de positionnement sont en acier. Le reste est en duralumin.

Le côté "porte" du "rabbit" est de forme cylindrique et de diamètre intérieur 22 mm., diamètre limite de l'échantillon transportable.

A l'intérieur de ce cylindre un piston pressé par un ressort se déplace librement tout en étant guidé et maintenu par deux vis naviguant dans des lumières.

L'échantillon se trouve plaqué entre la porte et ce piston.

La profondeur maximum est de l'ordre de 22 mm.

La porte est fixée sur les deux tiges latérales par des goupilles. Ces deux tiges sont reliées entre elles à l'autre extrémité par une pièce métallique portant un tampon de caoutchouc mousse. Deux ressorts fixés sur ces tiges maintiennent la porte fermée.

2 - Le tube de transfert

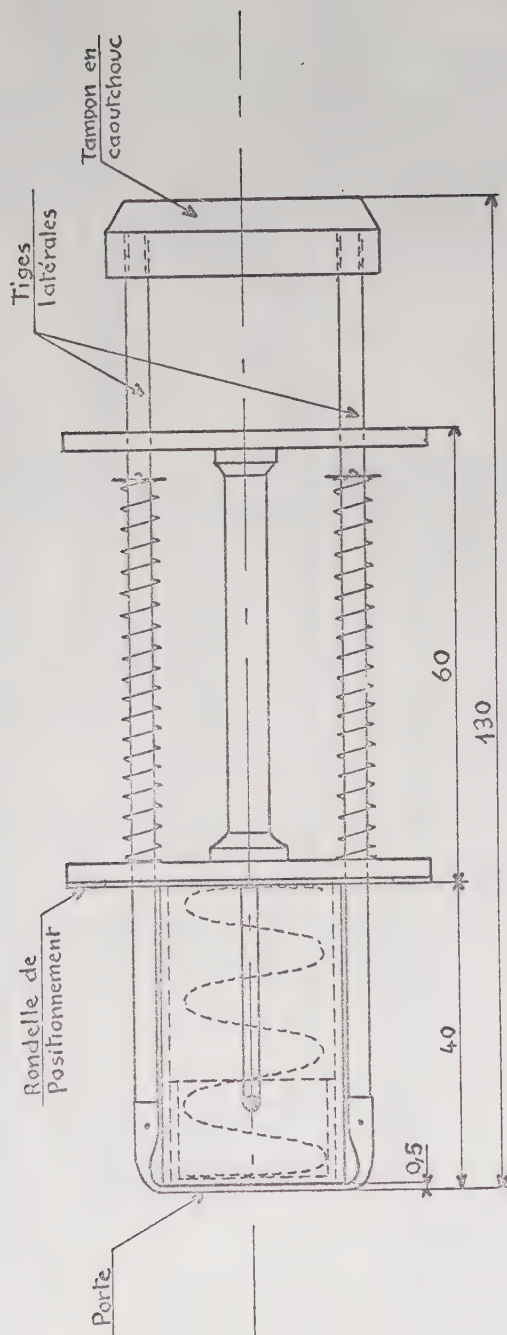
Ce tube relie l'accélérateur à l'installation de comptage ; sa longueur est de 11,50 mètres entre l'accélérateur et le mécanisme d'éjection, puis de 4,50 mètres pour arriver au sas de réception. Il comporte quatre coudes à angle droit avec des rayons de courbure de 1 mètre.

3 - La tête de liaison du tube à l'accélérateur (Schéma n°2)

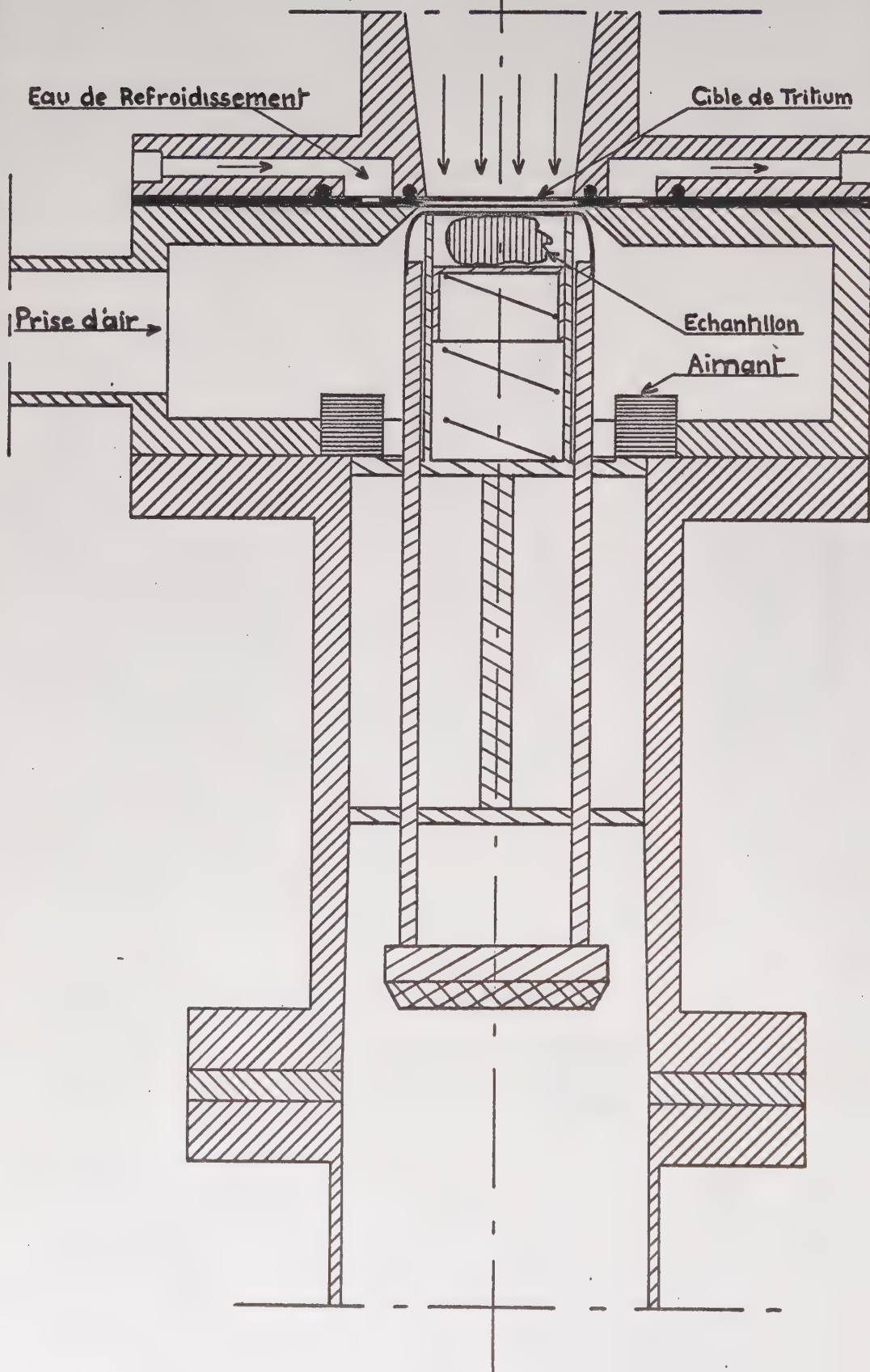
La géométrie de l'ensemble échantillon à irradier - cible tritiée devant être

Conteneur de transport

(Rabbit)



Position du container pendant l'irradiation



reproductible, le positionnement du container par rapport à l'accélérateur doit être rigoureux.

En position irradiation, le rabbit est vertical, centré par l'intermédiaire d'un cône puis maintenu par des aimants qui agissent sur la rondelle de fixation. Des micro-contacts de contrôle sont placés sur le même plan que les aimants. Sur le côté, se trouvent les arrivées de pression et de dépression.

4 - Mécanisme d'éjection

Son but est de permettre à la fois l'éjection de l'échantillon dans le cristal-puits de comptage et la poursuite de la course du container (qui est devenu radioactif) jusqu'à un sas de plomb de protection, 2 mètres plus bas. C'est la partie la plus délicate.

Un bras mobile pénètre à l'intérieur du tube et se place sur le passage du "rabbit."

Il est maintenu dans cette position par un jeu de palettes mobiles sollicitées par des ressorts et par un électroaimant pouvant agir sur l'une d'elle.

Un contact monté sur ce bras est relié électriquement à un système de retard actionnant l'électroaimant.

Quand un "rabbit" revient de la position d'irradiation sa partie arrière pourvue du tampon en caoutchouc vient buter contre le bras. Sous l'effet de la pression le "rabbit" se comprime et la porte s'ouvre. L'échantillon tombe poussé par le piston. Un électroaimant agit alors sur les palettes en libérant le bras qui bascule.

C'est l'opération du déclenchement, "le rabbit" continue sa course jusqu'à la réception. L'affichage du temps d'éjection est réglable, de zéro (instantané) à 3/10 de secondes. Cette variation a été rendue nécessaire par le comportement variable des échantillons dont les calibres sont très divers.

L'échantillon tombe dans un entonnoir qui le conduit dans le cristal-puits de détection. Une partie de cet entonnoir en Plexiglass est coulissante pour permettre la sortie de l'échantillon après comptage. Une cellule photoélectrique reçoit à travers le conduit transparent un faisceau lumineux, qui est interrompu par le passage de l'échantillon et une impulsion apparaît aux bornes de la cellule. Cette

impulsion déclenche après amplification le début des comptages et l'arrêt du chronomètre temps de transit. Le cristal-puits est situé au centre d'un château de plomb de forme cubique de 0,80 m. d'arête.

5 - La réception du rabbit après irradiation

Le container après l'éjection, arrive dans un deuxième château de plomb situé 2 m. au dessous du premier.

De là part une gaine de ventilation assurant une parfaite évacuation de l'air se trouvant dans le tuyau.

Propulsion

A l'aller le "rabbit", mis en place dans le sas de plomb, est aspiré et déclenche sur son passage un détecteur numérique. Une minuterie coupe l'aspiration suffisamment tôt pour que le "rabbit" arrive doucement vers la cible. Le retour qui doit être rapide se fait sous pression d'air comprimé. Cette pression est d'abord établie dans un réservoir de 50 litres jusqu'à 750 g/cm^2 environ, ce qui crée un gradient favorable.

Les temps de transit oscillent entre 1,5 et 1,7 seconde.

Le schéma de principe de l'ensemble est représenté par la figure 5.

Le circuit pneumatique comprend deux tubes :

- le tube de transport en acier où circulent les "rabbits"
- le tube en plastique établissant la pression ou la dépression.

Fonctionnement

L'échantillon à irradier est logé dans le container.

L'étalon peut être fixé derrière l'échantillon par deux griffes.

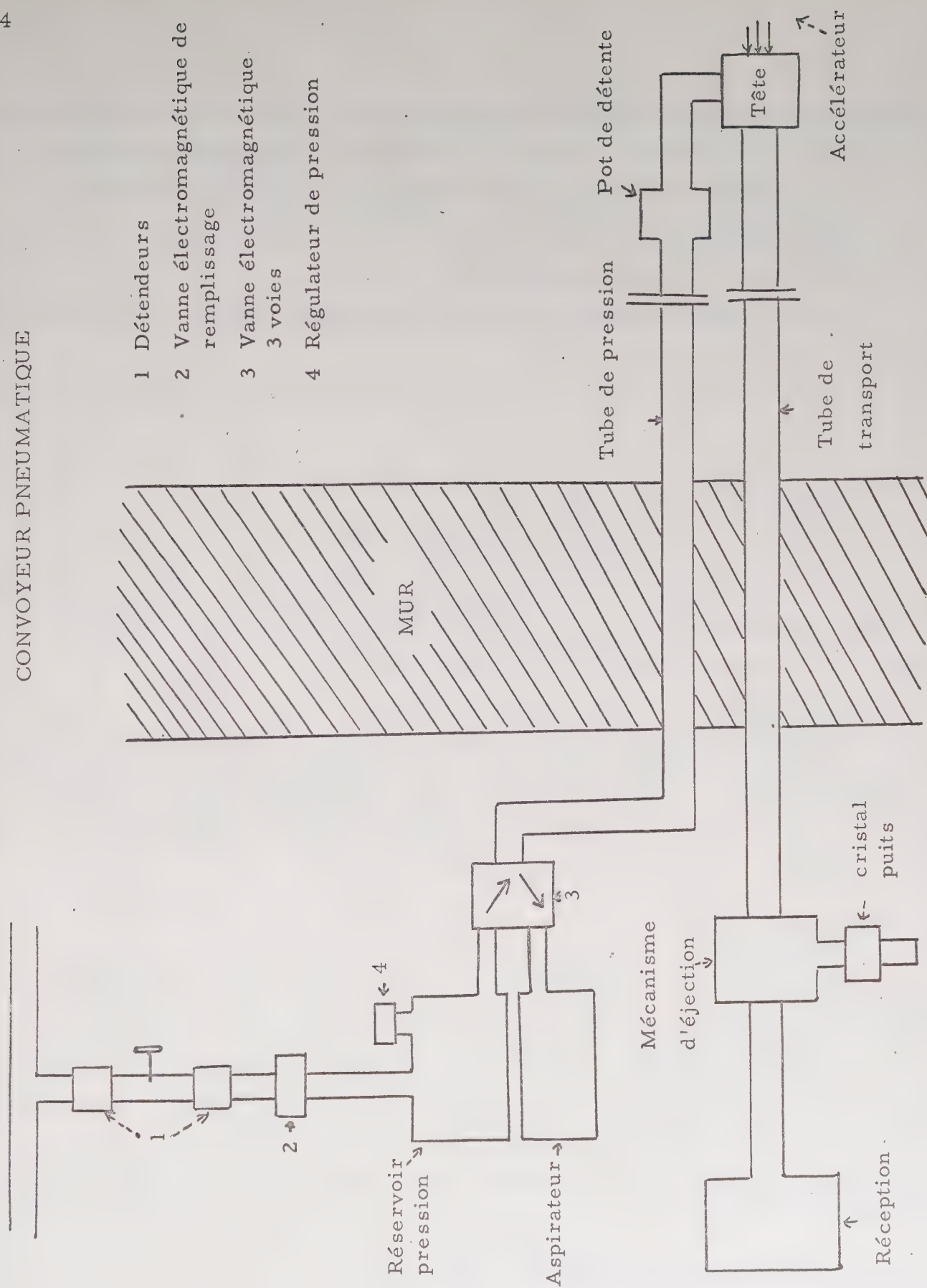
Le "rabbit" est alors placé à l'orifice du tube dans la caisse de réception, puis envoyé par aspiration en position d'irradiation, un voyant vert s'allumant quand cette position est atteinte.

Le temps d'irradiation est mesuré par un compteur "Sodéco", le temps choisi étant préaffiché ; le remplissage du réservoir de pression a lieu dès l'envoi du "rabbit" par l'intermédiaire de relais, vanne électromagnétique et régulateur de pression.

Si nous opérons avec éjection, le retard désiré (0,1-0, 2-0, 3 s.) suivant

CONVOYEUR PNEUMATIQUE

- 1 Détendeurs
- 2 Vanne électromagnétique de remplissage
- 3 Vanne électromagnétique 3 voies
- 4 Régulateur de pression



la nature et le poids de l'échantillon, est affiché et le bras de déclenchement armé.

Par contre, aucune manoeuvre n'est à réaliser dans le cas contraire.

Les échantillons étant alors ramassés dans la caisse de réception.

Quand le temps d'irradiation s'est écoulé un signal électrique provoque :

- la coupure de la haute fréquence
- la mise en place d'une plaque de tantale qui coupe le faisceau de deutons arrivant sur la cible.
- l'ouverture de la vanne électromagnétique de pression pour le retour du "rabbit"
- la mise en route du chronomètre de temps de transit
- l'éclairement de la cellule photoélectrique
- la mise en marche de la ventilation

En cas d'éjection, l'échantillon coupe le faisceau de la cellule et tombe dans le cristal-puits tandis que le rabbit continue sa course jusque dans la caisse de réception où l'étalon peut être récupéré rapidement.

Conclusion

Ce système de pneumatique rapide a l'avantage de ne pas exiger d'échantillons de formes particulières hormis un diamètre maximum inférieur à 22 mm, son système d'éjection permet des comptages rapides sans interférence avec l'activité du "rabbit".

3 - Appareils de mesure

L'étude de radioéléments de période aussi courte que celle de l'azote 16 nécessite un ensemble automatique comprenant deux fonctionnements distincts :

a) L'enregistrement en multiéchelle du nombre d'impulsions dans une gamme d'énergie donnée en fonction du temps. On obtient ainsi la courbe de décroissance d'où se déduisent la ou les périodes.

b) L'enregistrement en amplitude des impulsions c'est à dire le tracé du spectre γ .

A - Fonctionnement en multiéchelle (schéma 6)

Une horloge électronique commande un sélecteur 400 canaux Intertechnique fonctionnant en multiéchelle.

Elle est prévue pour commander des comptages d'une durée variable (0, 1 ; 1 ; 10 ; 100 et 1000 secondes) sur des groupes de canaux successifs de 10, 20 ou 30 etc..., jusqu'à 100. Le début des comptages peut s'effectuer au choix sur une durée quelconque dans la série indiquée, avec le groupage désiré.

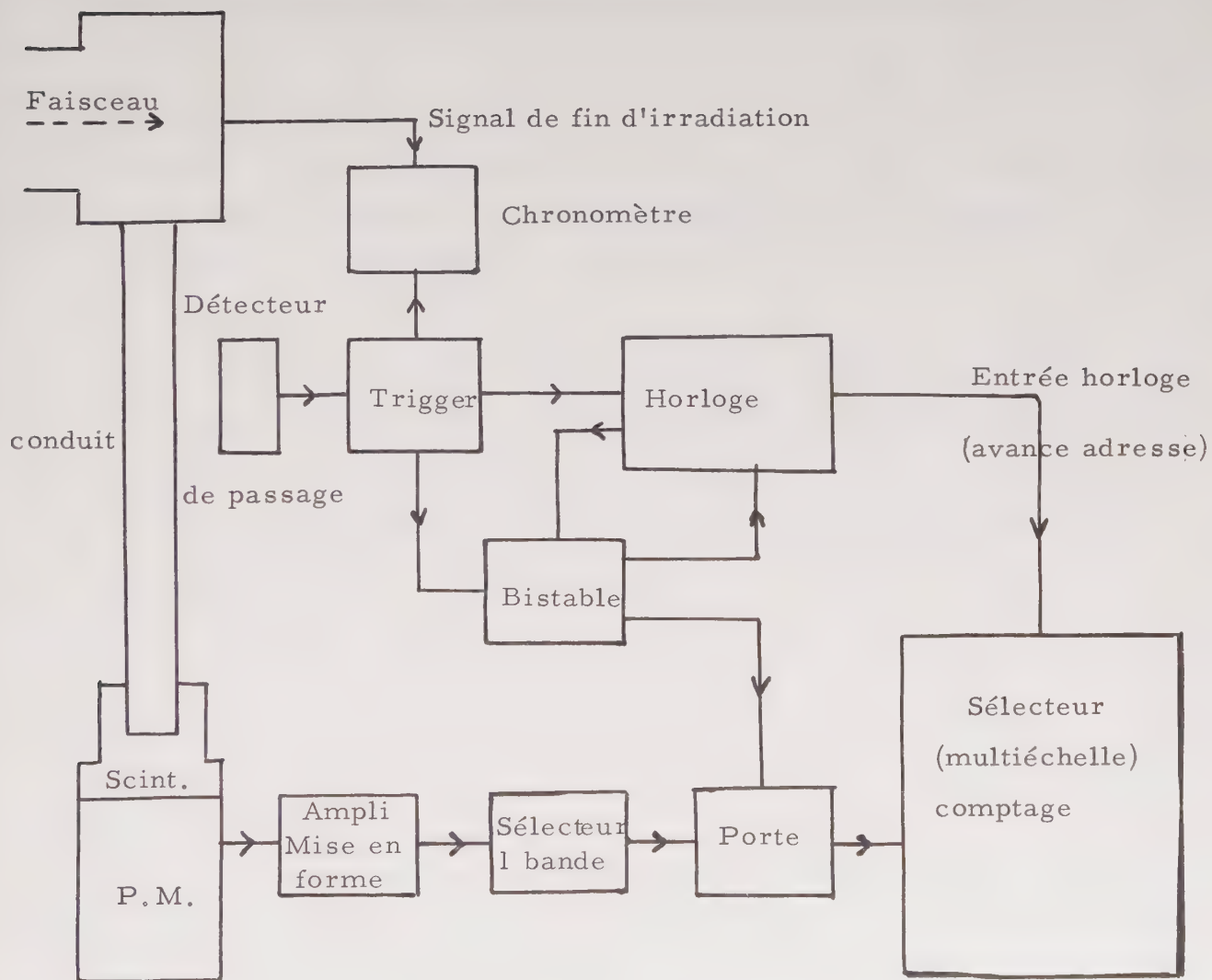


Schéma 6

B - Fonctionnement en sélecteur

Les impulsions sortant du photomultiplicateur sont amplifiées et dirigées sur le sélecteur 400 canaux qui les trie suivant leur hauteur et donne ainsi le spectre γ du rayonnement émis.

Un enregistreur graphique trace le spectre obtenu et une machine imprimante donne le nombre de coups correspondant à chaque canal.

Deux chronomètres supplémentaires permettent :

- 1 - Le déclenchement des comptages après un temps t choisi
- 2 - L'obtention du temps réel à 25 millièmes de seconde près quand le sélecteur fonctionne en temps actif.

Par l'intermédiaire d'un bistable il est aussi possible de bloquer le convertisseur du sélecteur pour faire débiter les comptages dès que l'échantillon est tombé dans le puits du cristal soit en moyenne 1,5 à 2,5 s. après la fin de l'irradiation suivant la nature, le poids de l'échantillon et le temps de retard affiché.

CHAPITRE III

ETALONNAGE ET MESURE DU FLUX

La valeur absolue du flux de neutrons émis par la source tritiée est intéressante à connaître pour estimer la sensibilité limite de l'analyse et établir des comparaisons avec d'autres techniques semblables.

La topographie de cette émission est encore plus fondamentale pour discuter de certaines causes d'erreurs et établir des corrections.

Ces mesures sont brièvement exposées ci-dessous.

1 - Etalonnage du flux en profondeur -

Nous avons mesuré les variations du flux neutronique en fonction de la distance de l'échantillon à la cible. Nous utilisons dans ce but des disques de Nylon de diamètre 21,8 mm et d'épaisseur 1,5 mm.

Ces disques sont irradiés deux minutes d'abord contre la porte du "rabbit". Le plan médian du disque de Nylon se trouve alors à 2,75 mm de la cible. Puis la distance est augmentée par paliers à l'aide d'anneaux d'aluminium d'épaisseur 1,5 et 3 mm placés devant le disque de Nylon.

L'irradiation par les neutrons rapides de ces disques contenant 11% d'azote donne lieu à la réaction nucléaire :

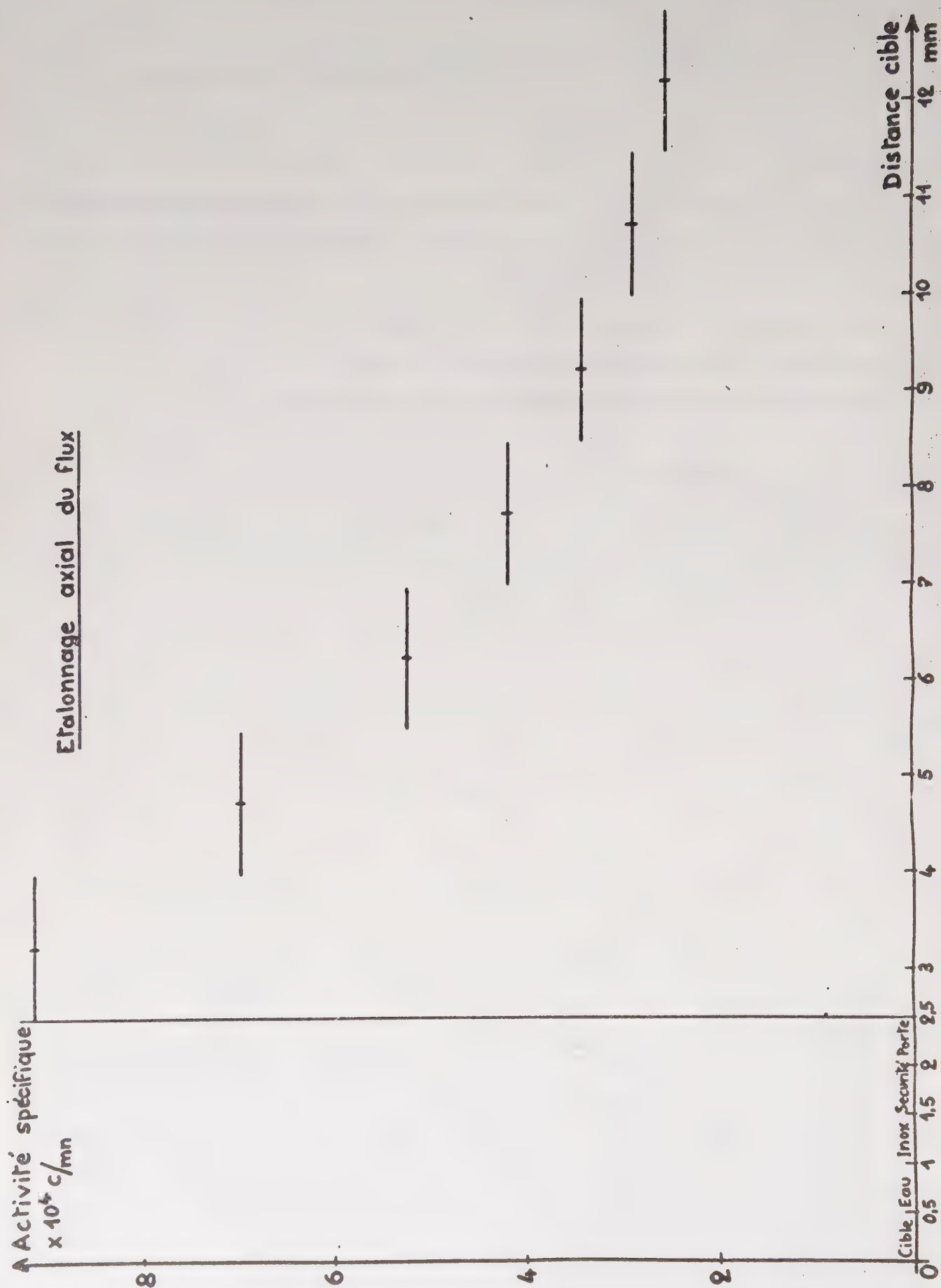


La période du radioélément formé est de $T = 10,0$ minutes.

Ce dernier est émetteur β^+ et ce sont les γ d'annihilation de 510 KeV qui sont comptés.

Pour éliminer l'influence de l'Oxygène nous effectuons les comptages deux minutes après la fin de l'irradiation. Le temps mort est alors inférieur à 10%.

Nous comptons le nombre d'impulsions émises par chaque disque pendant deux minutes (temps actif), le flux étant contrôlé à chaque expérience (colonne 3 du tableau) par l'enregistrement de l'activité de l'eau de refroidissement de la cible.



Nous obtenons alors les résultats suivants normalisés pour 1 g. de Nylon.

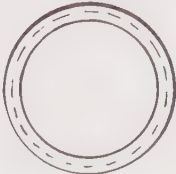
TABLEAU I

Distance cible - plan médian disque de nylon. mm	Temps réels de comptage	Contrôle du flux	Activité pour 1 g de Nylon
2,75	125,4	57.391	183.150
4,25	124,3	58.360	140.300
5,75	123,4	57.307	105.075
7,25	123,0	57.413	85.630
8,75	122,3	56.061	68.385
10,25	122,0	57.048	57.567
11,75	121,9	57.348	51.022

Avec ces valeurs nous obtenons la courbe de variation du flux neutronique en profondeur (figure 6). Elle décroît assez rapidement en fonction de la distance à la cible. Il est donc nécessaire d'utiliser des étalons et des échantillons de même épaisseur.

2 - Etalonnage radial du flux

Nous utilisons un disque de nylon de 3 mm d'épaisseur pouvant se démonter en trois anneaux et une rondelle comme l'indiquent les schémas suivants :

	4	3	2	1
				
Diamètre intérieur, mm	21,80	17,50	13,00	8,50
Diamètre moyen, mm	19,65	15,25	10,75	4,25

Nous irradiions le disque complet pendant deux minutes et à des distances différentes de la cible.

Après l'irradiation nous comptons séparément chaque anneau pendant deux minutes.

Les activités normalisées conduisent au tableau 2 suivant et à la figure 7.

TABLEAU 2

Distance cible bord de l'anneau mm	Activités			
	Rondelle 2,125	Anneau I 5,375	Rayons moyens en mm.	
			Anneau 2 7,625	Anneau 3 9,825
2,5	2.520.900	2.057.740	1.541.368	1.091.328
4,0	1.398.700	1.181.622	994.577	783.174
5,5	917.305	799.476	679.950	567.380
7,0	593.763	506.819	421.844	354.150

Le gradient radial est très fort au voisinage immédiat de la cible.

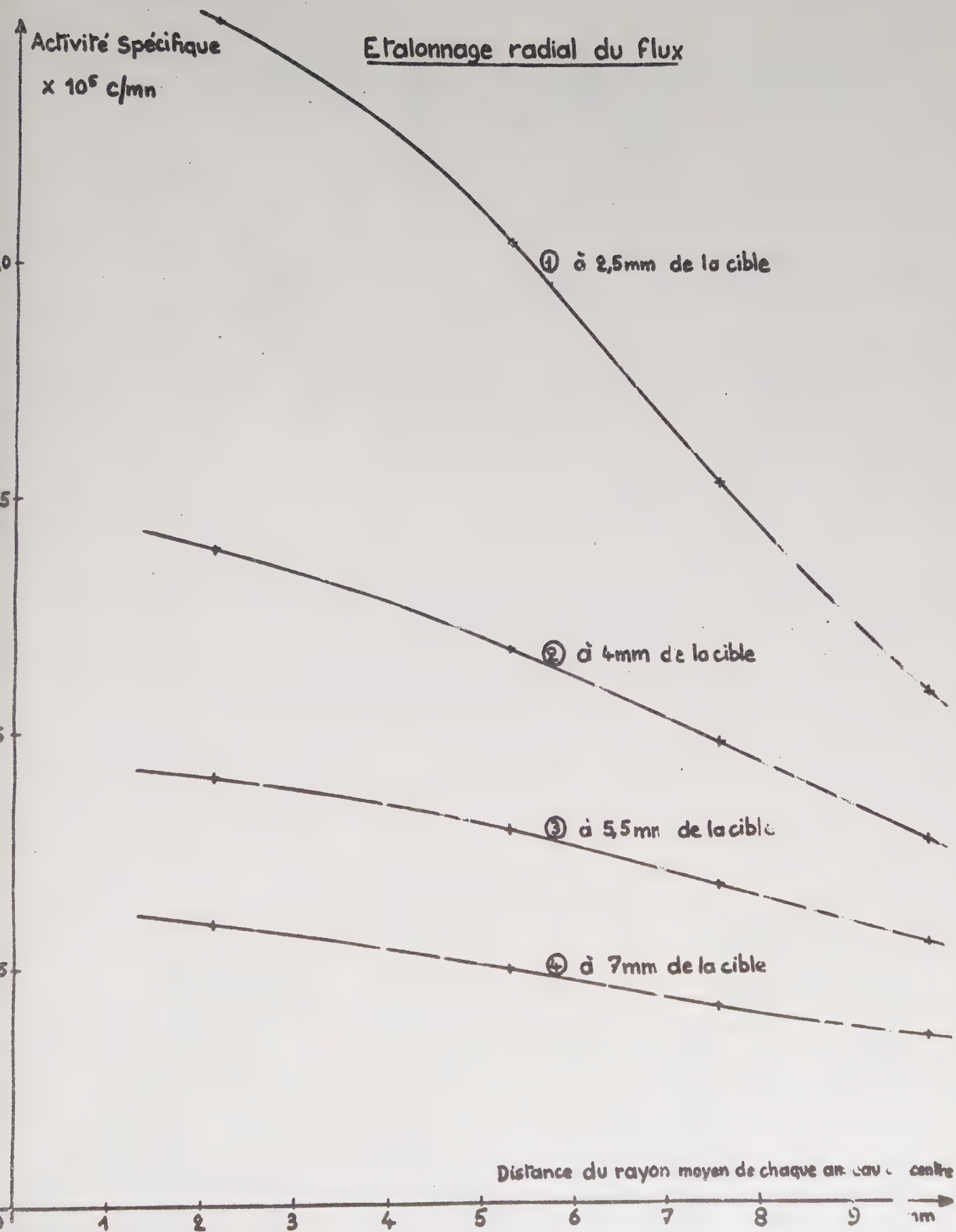
3 - MESURE DE FLUX -

Une méthode pratique est précisément une technique d'activation.

Si, en fin d'irradiation, $\mathcal{A}$ désigne l'activité en Curie d'un radioélément de période T , produit par activation pendant le temps t , dans un flux ϕ d'un élément de masse atomique M dont l'isotope, d'abondance f , responsable de la réaction présente la section efficace σ , le flux ϕ en neutrons/cm².s¹ s'exprime par la relation :

$$\phi = \frac{3,7 \cdot 10^{10} \cdot M \cdot \mathcal{A}}{0,693 \cdot \frac{t}{T} \cdot \sigma \cdot f \cdot m (1 - e^{-\lambda t})} \quad \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La mesure absolue de l'activité est rendue très délicate par les questions de géométrie de détection et d'efficacité de comptage, l'activité comptée effectivement ne représentant qu'une fraction A_0 de l'activité $\mathcal{A}$. La difficulté est tournée en mesurant dans les mêmes conditions l'activité $\mathcal{A}$ et d'un étalon émetteur de γ , de



même énergie.

Si les géométries des deux systèmes sont équivalentes une fraction A'_0 de $\mathcal{A}$ et sera aussi mesurée et nous aurons la relation :

$$\frac{A_0}{A'_0} = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}'_{\text{et}}} \quad \text{d'où}$$

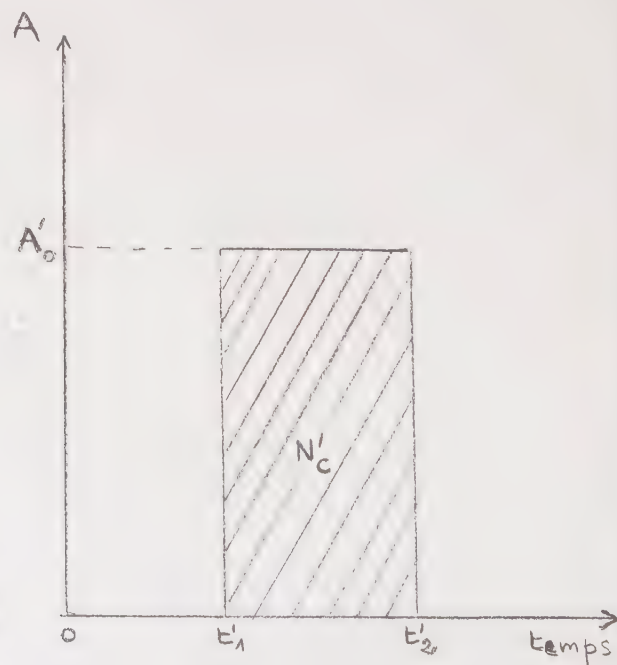
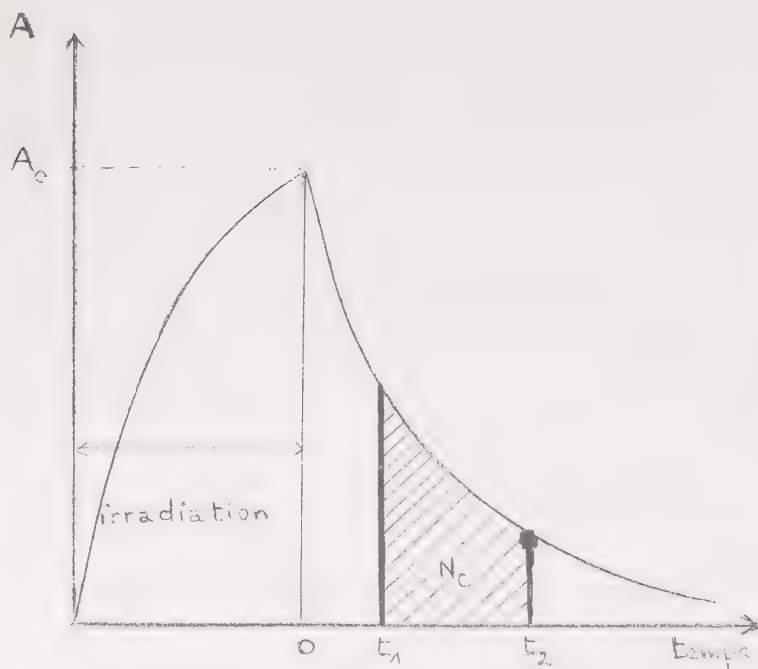
$$\mathcal{A} = \mathcal{A}'_{\text{et}} \frac{A_0}{A'_0}$$

Le comptage de l'échantillon s'effectuant entre les instants t_1 et t_2 après la fin d'irradiation, le nombre N_c d'impulsions enregistrées est lié au taux A_0 initial par la relation :

$$A_0 = \frac{\lambda N_c}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}} \quad \text{avec } \lambda = \frac{0,693}{T}$$

L'étalon choisi, de très longue période, conduit à la relation immédiate (figure ci-dessous)

$$A'_0 = \frac{N'_c}{t_2 - t_1}$$



Le flux ϕ peut donc s'écrire :

$$\phi = \frac{3,7 \cdot 10^{10} \cdot M \cdot \lambda \cdot N_c (t_2' - t_1') \mathcal{A}_{et}}{0,6 \cdot \sigma \cdot f \cdot m (1 - e^{-\lambda t_1}) (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}) \cdot N_c'} \quad \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous utilisons, comme étalon, de l'Azote sous forme de nitrate d'ammonium irradié 2 minutes.

Le radioélément produit ^{13}N est compté par ses γ d'annihilation pendant 4 minutes, 2 minutes après la fin de l'irradiation.

L'étalon utilisé est une source de ^{22}Na de 0,74 μC . Le ^{22}Na est aussi un émetteur β^+ dont 90% de l'activité est due aux β^+ , 10% aux électrons de capture.

Cette source se présentant sous forme d'un disque, le nitrate d'ammonium irradié est donc déposé sur un disque de même diamètre pour respecter la géométrie de comptage.

Le flux trouvé pour nos divers essais oscille autour de la valeur suivante:

$$\phi = 8 \cdot 10^8 \quad \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur représente le flux réparti dans l'espace immédiatement voisin de la porte du container pour une intensité du faisceau de deutons de l'ordre de 250 microampères.

CHAPITRE IV

CALCUL DES ACTIVITES - CORRECTIONS DE DECROISSANCEET DE TEMPS MORT - VERIFICATION EXPERIMENTALE

Lorsque les périodes de décroissance des radioéléments sont courtes comme dans le cas de ^{16}N , aucune comparaison n'est possible si l'on ne ramène pas tous les taux de comptage à un temps origine commun, $t = 0$ qui peut être par exemple logiquement, le temps de fin d'irradiation.

Si, comme nous l'avons indiqué dans la mesure du flux au chapitre précédent, N_c représente le nombre de coups enregistrés entre les instants t_1 et t_2 , A_o le taux d'activité à l'instant $t = 0$ et λ la constante de décroissance radioactive, on a la relation

$$N_c = A_o \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda t} dt = \frac{A_o}{\lambda} (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})$$

d'où

$$A_o = \frac{\lambda N_c}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}} \quad (1)$$

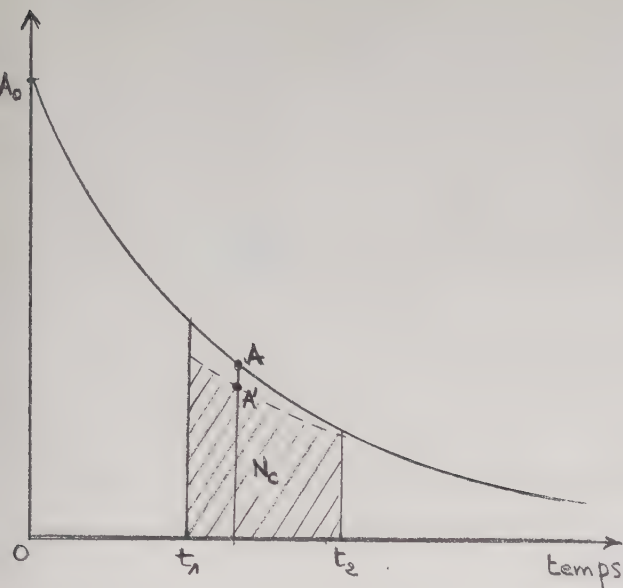
Cette formule ramène les activités d'un étalon et d'un échantillon à un même temps et permet alors leur comparaison dans le cas général où le temps mort est faible, c'est-à-dire inférieur à 10%.

Mais si l'activité comptée est forte, l'influence due au temps de résolution du système de comptage n'est plus négligeable; le sélecteur effectue lui-même une correction de ce temps mort en ne chronométrant que son temps "actif" de comptage.

Un chronomètre annexe mesure le temps réel ou temps "vrai".

La relation s'écrit :

$$t_{\text{réel}} = t_{\text{act}} + t_{\text{mort}}$$



Désignons par

A_0 = le taux de comptage "vrai" initial

A = le taux de comptage "vrai" à l'instant t

A' = le taux de comptage enregistré à l'instant t

z = le temps de résolution du système de comptage

le taux de comptage perdu est égal à :

$$A - A' = A \cdot A' z$$

d'où :

$$N_c \int_{t_1}^{t_2} A' dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{A}{1 + Az} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{A_0 e^{-\lambda t}}{1 + A_0 \cdot z \cdot e^{-\lambda t}} dt$$

soit

$$N_c = \frac{1}{\lambda \cdot z} \text{Log} \frac{1 + A_0 \cdot z \cdot e^{-\lambda t_2}}{1 + A_0 \cdot z \cdot e^{-\lambda t_1}}$$

or nous avons la relation :

$$N_c \cdot z = t_{\text{mort}} = t_r - t_a = t_2 - t_1 - t_a$$

Il vient :

$$A_0 = \frac{N_c (1 - e^{-\lambda (t_r - t_a)})}{(t_r - t_a) e^{-\lambda t_2} (e^{+\lambda t_{a-1}})} \quad (2)$$

Remarquons que si le temps mort devient négligeable

$$1 - e^{-\lambda (t_r - t_a)} \approx (t_r - t_a)$$

et

$$t_a \approx t_2 - t_1$$

d'où

$$A_0 = \frac{N_c \lambda (t_r - t_a)}{(t_r - t_a) e^{-\lambda t_2} (e^{\lambda (t_2 - t_1)} - 1)} = \frac{\lambda N_c}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}}$$

Nous retrouvons l'expression (1).

VERIFICATION EXPERIMENTALE

La validité de cette formule a été vérifiée sur divers radioéléments en particulier sur ^{16}N (oxygène) et ^{28}Al (silicium).

1. Essais sur l'oxygène -

Nous avons utilisé comme étalons d'oxygène le Plexiglass et l'acide benzoïque. Le tableau suivant représente les résultats obtenus avec un échantillon de Plexiglass de 712,90 mg contenant 32,32% d'oxygène soit 230,43 mg.

Un écran de plomb de 2 mm d'épaisseur diminue l'intensité des gammas de faibles énergies.

Nous opérons en temps actif et en comptage périodique avec les temps suivants :

Temps d'irradiation	40 s.
Temps de comptage	6 s.
Temps d'arrêt	6 s.

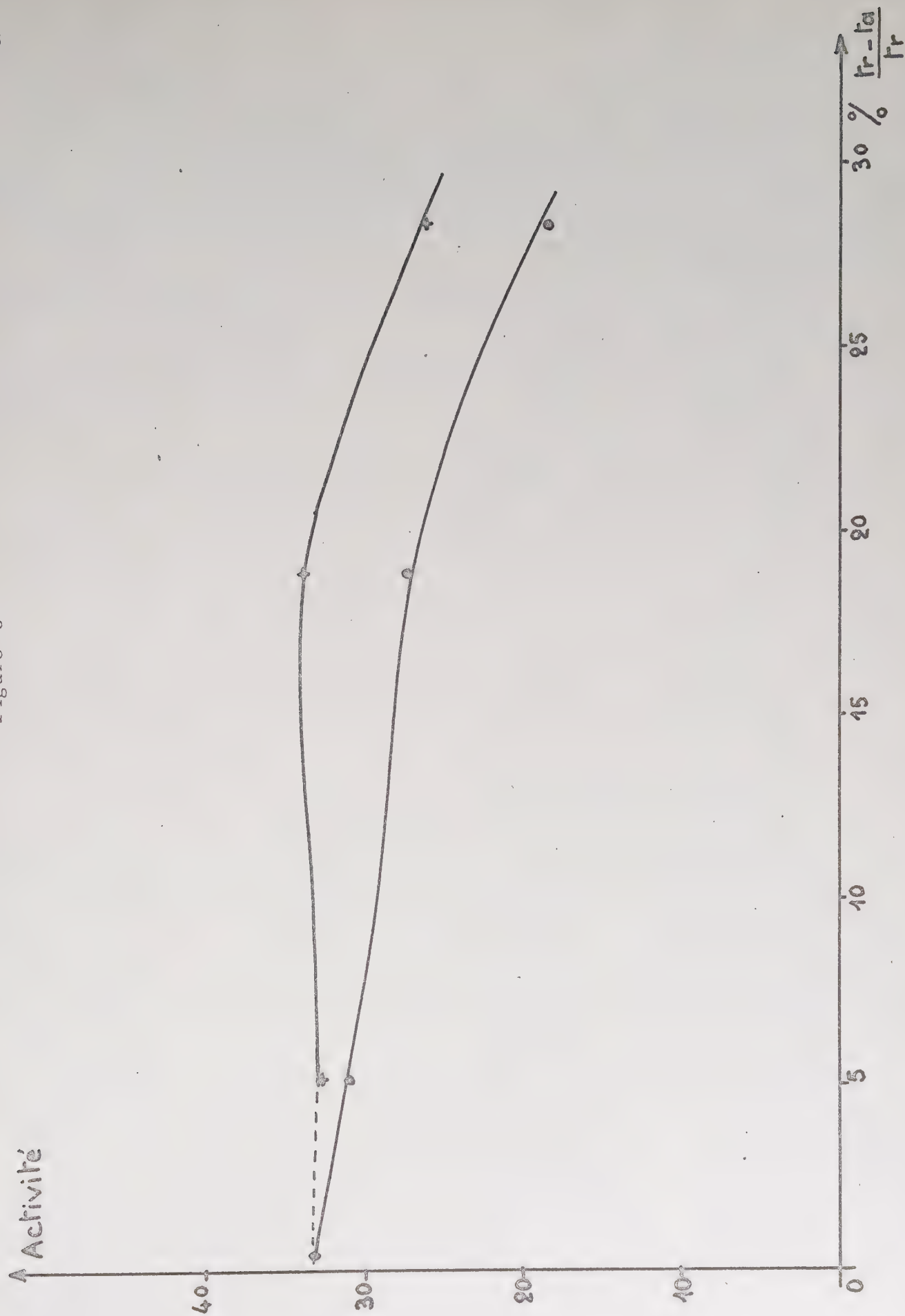
Le temps mort variant considérablement au cours du comptage, nous notons un temps mort moyen.

Les activités A_o sont obtenues sans correction avec la formule (1) et les activités A'_o avec correction par la formule (2).

Essais	Temps réel	N_c	$\frac{t_r - t_a}{t_r}$	A_o	A'_o
1	8,375	92.170	28,36	18.541	26.267
2	7,400	32.337	18,92	27.382	34.037
3	6,325	9.274	5,14	31.020	32.756
4	6,025	2.717	0,41	33.274	(30.208)

La valeur imprécise (ici trop faible) de l'essai 4 s'explique par le manque de sensibilité du chronomètre $t_{\text{réel}} = 6,025$ $t_a = 6,000$.

Figure 8



L'insuffisance de la correction pour les temps morts élevés (essai 1) s'interprète par la création de pics somme non comptés dans N_c initial.

En conclusion, il est indispensable d'utiliser la formule de correction lorsque le temps mort est compris entre 10 et 25%. En dessous de ce taux, la formule (1) est suffisante.

Ainsi, pour éviter la correction dans le cas de l'étalon de Plexiglass pris comme exemple, il faudrait attendre 35 s. avant le début des comptages.

Néanmoins la formule (2) donne de bons résultats jusqu'à 30% de temps mort moyen, c'est-à-dire 50% de temps mort initial quand le comptage débute 2 à 3 secondes après la fin de l'irradiation et dure 40 s.

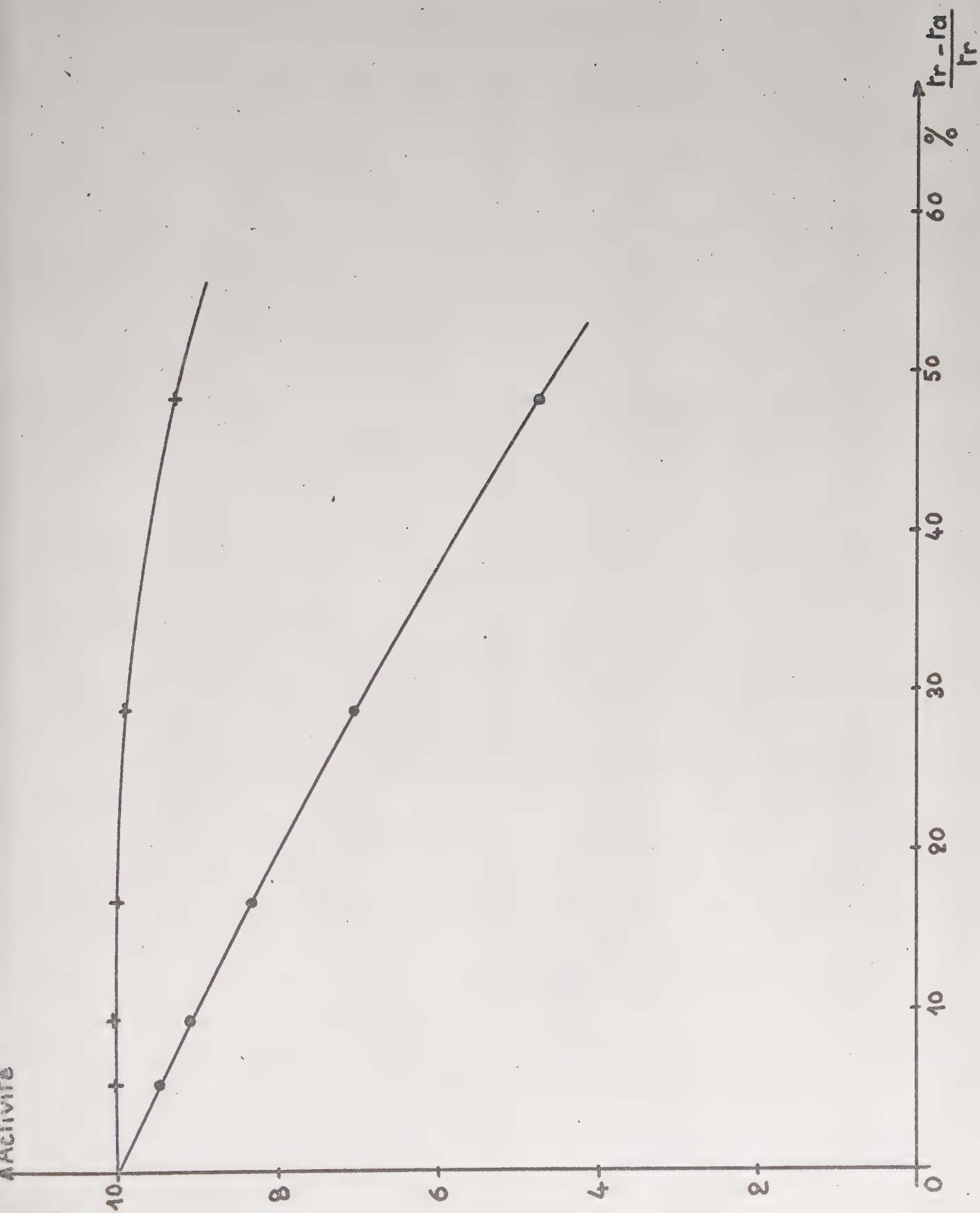
Mais il est toujours préférable d'attendre que le temps mort initial soit égal à 10% avant de commencer les comptages en temps actif : cette condition est toujours réalisée quand l'échantillon à très faible teneur en oxygène est compté le premier pendant $t_a = 18$ s. et que l'étalon à plus forte teneur est compté 18 s. après un temps d'arrêt de 12 s. :

Le comptage ne débutant que 32 s. environ après la fin de l'irradiation, c'est l'un des avantages de la méthode à l'étalon interne sur celle à l'étalon secondaire.

2. Essais sur le Silicium -

Nous utilisons un morceau de Silice qui est irradié 60 s. et compté en temps actif périodique. La durée des comptages est $t_a = 1$ minute; le temps d'arrêt $t_b = 1$ minute (avec un écran de plomb de 2 mm).

Essais	Temps réel s.	N_c mm	$\frac{t_r - t_a}{t_r}$	A_o	A'_o
1	115,975	414.019	48,3	4,766	9.343
2	84,150	196.475	28,7	7.088	9.984
3	72,075	97.941	16,75	8.348	10.047
4	66,225	51.031	9,4	9.142	10.099
5	63,400	26.923	5,36	9.513	10.056



Nous constatons donc que toutes les valeurs corrigées A'_0 concordent entre elles alors que les valeurs non corrigées diminuent quand le temps mort augmente.

Nous pouvons en conclure que, dès que le temps mort atteint 5%, la formule de correction du temps mort s'applique et reste valable jusqu'à 50%.

Pour opérer en temps total, sans correction, dans le cas du Silicium irradié 1 minute, il est préférable d'attendre au moins 5 minutes ou le temps nécessaire pour que le temps mort soit inférieur à 5%.

En résumé, quand la période des radioéléments est supérieure à une minute, la formule de correction de temps mort s'applique très bien jusqu'à 50% de temps mort.

Si la période est inférieure à la minute (cas de ^{16}N par exemple) elle ne s'applique bien que jusqu'à 30% de temps mort environ.

CHAPITRE V

METHODE DE L'ETALON SECONDAIRE1) PRINCIPE -

Etalons et échantillons sont irradiés séparément dans des essais indépendants; un étalon secondaire leur est associé chaque fois pour corriger les variations de flux dans le temps d'irradiation et rendre valable leur comparaison.

Cet étalon secondaire, qui dans notre cas est en Plexiglass est fixé au "rabbit" par deux griffes juste derrière l'échantillon. Il est récupéré et compté 20 s. après la fin de l'irradiation dans une géométrie bien établie pendant 40 s. Le temps d'irradiation est fixé à 40 s.

Après rappel et éjection de l'échantillon, le comptage est assuré automatiquement par déblocage du convertisseur du sélecteur 1,5 à 2 s. après la fin de l'irradiation ou au bout d'un temps prédéterminé pour que le temps mort soit négligeable. (Cas de l'étalon).

La durée du comptage est fixée à 7/10 de minute en temps actif, un chronomètre indépendant nous donnant le temps réel. Toutes les opérations concernant l'échantillon sont entièrement automatiques.

La même expérience est répétée n fois pour l'échantillon et n fois pour l'étalon.

Toutes les activités sont normalisées pour une valeur de flux donné au moyen de l'activité de l'étalon secondaire.

Nous établissons la moyenne, l'écart e avec cette moyenne, la déviation standard, l'écart moyen

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n(n-1)}}$$

Cet écart moyen, multiplié par un coefficient de Fischer pour un nombre d'essais donnés et correspondant à une probabilité de 95%, nous donne l'incertitude sur cette moyenne par l'erreur relative.

2) PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DES ETALONS -

Pour minimiser l'influence des variations spatiales du flux neutronique, les échantillons et les étalons doivent avoir la même forme et la même épaisseur. Nous avons choisi la forme cylindrique avec une épaisseur de 1 à 3 mm.

Pour toutes les substances en poudre nous faisons des pastilles de 13 mm de diamètre, par compression de 2 minutes à la presse hydraulique sous 12 tonnes et sous vide. Les étalons utilisés sont :

a) Le Plexiglass en rondelle de 16 mm de diamètre, de 1,5 mm d'épaisseur et de poids moyen total 700 mg. Il se travaille facilement et permet d'obtenir pour chaque échantillon métallique une forme identique. Mais il contient 32,32% d'oxygène et présente un temps mort important à la fin de l'irradiation.

b) L'acide benzoïque en pastille de poids moyen 300 mg et contenant 26,2% d'oxygène.

c) L'Anthraquinone en pastille de poids moyen 200 mg et contenant 15,4% d'oxygène.

d) Le cholestérol en pastille de poids moyen de 300 mg et contenant 4,14% d'oxygène.

Pour éviter la dégradation des échantillons avec les chocs du rabbit lors de l'arrivée en position d'irradiation et de l'éjection, et pour les préserver de tout contact avec l'air et l'humidité, nous les plaçons dans une enveloppe de polyéthylène sous atmosphère d'argon.

Le poids des échantillons métalliques utilisés varie entre 0,5 et 2 grammes.

3) ETALONNAGE ET PRECISION DE LA METHODE -

Nous utilisons deux étalons d'oxygène de nature différente :

1. Un étalon d'Anthraquinone de poids 235,010 mg contenant 36,12 mg d'oxygène

2. Un étalon d'acide benzoïque de poids 318,91 mg contenant 83,64 mg d'oxygène.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 1 et 2. N_c représente le nombre d'impulsions pour 42 s; a_o la mesure du flux par l'étalon secondaire;

Tableau 1

ETALON D'ANTHRAQUINONE

contenant 36,12 mg. d'Oxygène

Essais N ^o	N _c c/40 s.	a _o Mesure du Flux	A pour a _o = 30.000	e écart avec la moyenne
1	20.261	15.656	432	- 77
2	23.757	16.029	497	- 12
3	24.690	17.077	511	+ 2
4	22.870	16.783	454	- 55
5	21.797	16.344	468	- 41
6	25.170	15.950	555	+ 46
7	24.470	15.974	554	+ 45
8	23.532	15.079	565	+ 56
9	23.734	16.620	504	- 5
10	24.303	16.611	501	- 8
11	25.016	18.586	472	- 37
12	27.014	17.408	516	+ 7
13	24.741	17.470	485	- 24
14	25.003	16.946	512	+ 3
15	27.355	16.470	576	+ 67
16	24.398	16.837	488	- 19
17	21.311	15.813	476	- 33
18	21.992	15.745	505	- 4
19	26.903	17.422	558	+ 49
20	25.705	16.484	544	+ 35
Probabilité : 95 % A = 509 $\pm$ 19 Erreur relative : 3,73 %		Moyenne 509		40 9
		Déviation "standard"		
		écart moyen σ_m		

Tableau 2

ETALON D'ACIDE BENZOIQUEcontenant 83,64 mg d'Oxygène

Essais N ^o	N _c c/40 s .	a _o Mesure du Flux	A pour a _o = 30.000	ε écart avec la moyenne
1	45.215	12.910	1.209	+ 23
2	49.938	12.801	1.202	+ 16
3	48.068	13.794	1.155	- 31
4	44.672	13.265	1.147	- 39
5	47.744	15.097	1.090	- 96
6	50.803	14.193	1.217	+ 31
7	52.761	14.133	1.285	+ 99
8	47.631	13.928	1.211	+ 25
9	48.103	13.882	1.146	- 40
10	46.985	13.800	1.199	+ 13
11	-	-	-	-
Probabilité : 95 % A = 1.186 [±] 37 Erreur relative : 3,12 % Correspondance entre les deux étalons : 0,62 %		Moyenne 1.186		56 17
		Déviation "standard"		
		Ecart moyen σ _m		

A l'activité normalisée pour un a_0 donné et ϵ l'écart avec la moyenne.

Le calcul de la quantité d'oxygène dans l'acide benzoïque, en prenant pour étalon l'Anthraquinone et en utilisant l'activité normalisée moyenne de chaque série, nous donne :

$$\frac{36,12 \times 1186}{509} = 84,16 \text{ mg d'oxygène}$$

la valeur trouvée dépasse la valeur réelle de 0,6%.

Ce résultat se trouve confirmé par plusieurs essais du même genre. La précision obtenue est acceptable.

Nous constatons néanmoins que les activités normalisées sont relativement dispersées par rapport à la moyenne.

Les erreurs relatives trouvées 3,7% pour l'Anthraquinone et 3,1% pour l'acide benzoïque, tendraient à montrer, si les teneurs en oxygène n'étaient pas connues, que la précision sur un tel dosage serait de l'ordre de 5% environ.

Ceci démontre la nécessité de faire des séries d'essais pour l'étalon et l'échantillon et de prendre la moyenne de chacune de ces séries. La précision reste alors bonne même si la dispersion des valeurs est relativement importante.

4) DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE BERYLLIUM POUR DES TENEURS DE L'ORDRE DU %.

Nous utilisons un étalon de Plexiglass de 707,90 mg contenant 228,82 mg d'oxygène pour lequel nous faisons une correction de temps mort et un échantillon de béryllium de 1.081,76 mg.

Nous indiquons dans le tableau 3 : le temps t_1 en secondes séparant la fin de l'irradiation du début des comptages.

- la valeur du flux de neutrons indiquée par l'activité de l'eau de refroidissement de la cible et par l'activité a_0 de l'étalon secondaire à la fin de l'irradiation.

- le temps τ entre la fin de l'irradiation et le début du comptage de l'étalon secondaire,

- n_c l'activité trouvée pour l'étalon secondaire en 40 s.,

- le temps t_2 réel de la fin de l'irradiation à la fin des comptages,
- N_c le nombre d'impulsions de l'échantillon en 42 s.,
- A_o les activités normalisées à la fin de l'irradiation.

Le calcul nous donne

$$228,82 \times \frac{4081}{49.727} = 18,8 \text{ mg d'oxygène}$$

soit

1,74%	d'oxygène
2,72%	de BeO

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de M. ENGELMANN de Saclay.

Avec le même échantillon de Béryllium nous faisons une autre série de mesures en prenant comme étalon un poids de Plexiglass de 712,90 mg et contenant 230,43 mg d'oxygène.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 4 et 5.

La teneur en oxygène trouvée est la même que dans l'essai précédent : 1,74%. Le nombre d'essais est plus élevé et la dispersion des résultats relativement importante pour l'échantillon de Béryllium.

L'histogramme (figure 10) du nombre d'essais effectués sur l'étalon a bien une allure gaussienne.

5) DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE BERYLLIUM ET LE MAGNESIUM POUR DES TENEURS DE L'ORDRE DE 400 A 1000 ppm

Nous utilisons deux types d'étalon : un étalon d'Anthraquinone contenant 49,86 mg d'oxygène et un étalon d'acide benzoïque contenant 69,325 mg d'oxygène.

Les résultats obtenus dans le tableau 6 montrent qu'en prenant la valeur moyenne des activités de chaque série la teneur en oxygène trouvée pour l'un des étalons concorde avec la valeur réelle à 0,64% près, ce qui confirme la validité de la méthode, la dispersion des points étant par ailleurs telle que l'incertitude statistique est voisine de 4%.

Le tableau 7 nous donne les résultats pour des échantillons de Béryllium (611,34 mg) et de Magnésium (165,17 mg), là encore la dispersion des résultats

Tableau 4

ETALON DE PLEXIGLASS 712, 90 mg.

contenant 230,43 mg d'Oxygène

Essais N ^o	N _c c/40 s.	a _o Mesure du Flux	A pour a _o = 30.000	ε écart avec la moyenne
1	138.365	13.265	52.993	+ 1.568
2	135.962	12.235	50.280	- 1.145
3	140.969	13.288	53.297	+ 1.872
4	143.592	12.748	51.770	+ 355
5	143.078	13.190	55.092	+ 3.667
6	133.600	13.126	50.069	- 1.356
7	134.222	12.684	51.502	+ 77
8	128.597	12.780	48.833	- 2.592
9	128.272	13.233	46.924	- 4.501
10	140.502	13.742	48.115	- 3.310
11	140.632	13.023	54.252	+ 2.827
12	138.002	12.167	51.366	- 59
13	133.298	13.172	49.314	- 2.111
14	132.934	13.463	51.688	+ 263
15	143.865	13.855	53.043	+ 1.618
16	128.547	12.614	51.781	+ 356
17	139.680	12.784	53.906	+ 2.481
		Moyenne	51.425	
Probabilité : 95 %		Déviation "Standard"		2.266
A = 51.425 ± 1160		écart moyen σ _m		550
Erreur relative : 2,25 %				

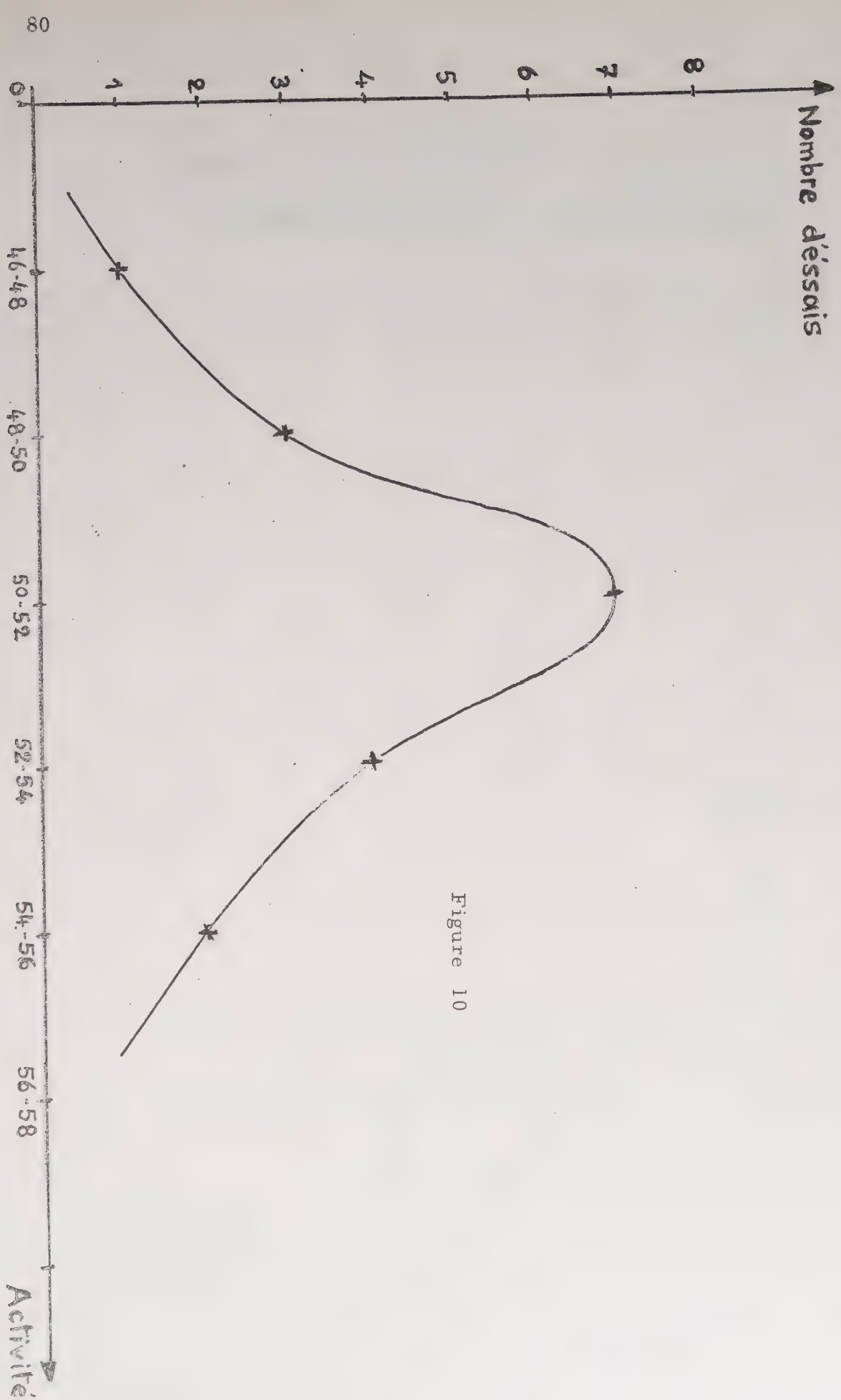


Figure 10

Tableau 5

ECHANTILLON DE BERYLLIUM 1,08176 g.

Essais N ^o	N _c c/40 s.	a _o Mesure du Flux	A pour a _o = 30.000	ε écart avec la moyenne
1	15.824	13.027	4.078	- 127
2	16.625	13.567	4.093	- 112
3	16.599	13.479	4.163	- 42
4	18.426	13.670	4.479	+ 274
5	17.498	12.587	4.614	+ 409
6	16.782	13.152	4.289	+ 84
7	16.079	13.765	4.034	- 171
8	13.498	13.322	3.939	- 276
9	16.070	12.859	4.339	+ 134
10	15.133	12.742	4.831	+ 626
11	15.666	12.643	4.314	+ 109
12	15.584	12.609	4.364	+ 159
13	15.538	12.225	4.248	+ 43
14	14.562	13.146	3.820	+ 385
15	13.517	11.936	3.805	- 400
16	14.530	12.513	3.870	- 335
Probabilité : 95 % A = 4.205 ⁺ 260 Erreur relative : 6,18 %		Moyenne 4.205		490 122,5
		Déviation "Standard"		
Beryllium à { 1,74 % d'oxygène 2,72 % de BeO		Ecart moyen σ _m		

Tableau 6

ETALON D'ANTHRAQUINONE : 49,86 mg. d'Or

ETALON D'ACIDE BENZOIQUE : 69,325 mg. d'Or

Essais No	N_c 2c / mn.	a_o Mesure du Flux	A_o pour $a_o = 10.000$	ε écart avec la moyenne
<u>ANTHRAQUINONE -</u>				
1	91.912	8.513	15.692	- 84
2	94.920	9.120	15.132	- 644
3	91.310	8.196	15.967	+ 191
4	93.073	8.615	15.651	- 125
5	97.825	9.147	16.161	+ 385
6	98.787	9.028	16.056	+ 280
		Moyenne	15.776	
Déviation "standard"				372
Ecart moyen σ_m				152
<u>ACIDE BENZOIQUE -</u>				
1	117.485	8.843	21.672	- 121
2	132.514	9.968	21.099	- 694
3	127.680	9.200	21.845	+ 52
4	125.754	9.425	22.558	+ 765
		Moyenne	21.793	
Déviation "standard"				601
Ecart moyen σ_m				300
Précision 95 % erreur re- lative	Anthraquinone	Acide benzoïque	erreur vraie entre les deux étalons 0,64 %	
	A = 15.776 $\pm$ 372 2,36	A = 21.793 $\pm$ 833 3,82		

Tableau 7

ECHANTILLON DE BERYLLIUM : 611,34 mg.

ECHANTILLON DE MAGNESIUM : 165,17 mg.

Essais N°	N _c 2 c/mm.	a _o Mesure du Flux	A pour a _o = 30.000	ε écart avec la moyenne
BERYLLIUM				
1	558	8.250	79,75	+ 3,69
2	537	8.450	74,94	- 1,12
3	477	8.300	69,33	- 6,73
4	593	8.193	83,55	+ 7,49
5	471	8.100	68,41	- 7,65
6	458	8.284	69,31	- 6,75
7	537	8.243	75,88	- 0,18
8	517	7.668	78,95	+ 2,89
9	569	7.808	84,32	+ 8,26
10	504	7.731	76,16	+ 0,10
		Moyenne	76,06	
		Déviation "standard"		+ 5,75
		écart moyen σ _m		1,82
MAGNESIUM				
1	354	9.443	45,92	- 6,7
2	464	9.433	56,91	+ 4,3
3	415	9.640	49,65	- 2,9
4	412	9.123	52,57	0
5	457	9.383	58,98	+ 6,4
6	410	9.202	51,60	- 1,0
		Moyenne	52,60	
		Déviation "standard"		4,78
		écart moyen σ _m		1,95
Teneur en Oxygène				
Précision 95 %	BERYLLIUM A = 76,06 ± 5,75	MAGNESIUM A = 52,6 ± 4,8	Be	393 ppm
Erreur relative	7,56 %	9 %	Mg	1007 ppm

est importante (7,6% et 9%).

Conclusion

La méthode à l'étalon secondaire conduit en général à des résultats convenables dans la mesure où l'on fait une série d'essais pour l'échantillon et pour l'étalon, les moyennes sur ces séries étant représentatives.

Par contre la dispersion par rapport à cette moyenne reste souvent importante et l'incertitude sur la mesure est bien plus élevée qu'en réalité comme le montrent plusieurs essais faits sur des étalons à teneur connue en oxygène.

CHAPITRE VI

METHODE DE L'ETALON INTERNE ASSOCIE

Cette méthode n'est applicable que lorsque le métal matrice donne naissance à un radioélément émettant un rayonnement facilement mesurable; c'est le cas du Magnésium, de l'Aluminium et du Fer, ce n'est malheureusement pas celui du Béryllium.

Son gros avantage est d'éliminer l'influence des variations de flux, dans le temps et dans l'espace par l'irradiation simultanée de l'étalon et de l'échantillon.

1. PRINCIPE

Le principe de la méthode réside dans la comparaison des produits d'activation de la matrice à ceux de l'impureté oxygène. Divers auteurs ont procédé de cette façon, en particulier CARRAI et GADDA (11). Notre pneumatique rapide qui permet le comptage successif de l'échantillon et d'un étalon dans un intervalle de temps très court apporte à cette méthode une amélioration intéressante qui élimine de graves causes d'erreurs comme nous le verrons plus loin.

L'étalon doit donc être un composé oxygéné du même métal que la matrice et de formule bien connue. Il est fixé dans le rabbit à la même place que l'étalon secondaire dans la méthode précédente, c'est-à-dire derrière l'échantillon.

Après une irradiation de 60 s l'activité de l'échantillon est comptée après éjection (durée de transfert : t_F) pendant un temps θ_a . Pendant un temps d'arrêt θ_b , nous remplaçons l'échantillon par l'étalon, puis nous comptons pendant le même temps θ_a .

Si nous désignons par A , les activités ramenées à un même temps (temps de fin d'irradiation), par m les masses relatives respectivement à l'oxygène : indice 0 (^{16}N) et au métal : indice M .

$\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro

t_i = le temps d'irradiation

g = le facteur de géométrie de comptage

N = le nombre d'impulsions enregistrées

éch = relatif à l'échantillon

ét = relatif à l'étalon

Φ et Φ' les flux neutroniques au travers de l'échantillon et de l'étalon. Ces flux correspondant à la même irradiation, ne diffèrent que par l'intensité, par suite des distances différentes à la cible, mais ont naturellement la même histoire dans le temps : $\Phi = K f(t)$ et $\Phi' = K' f(t)$

Nous pouvons écrire :

$$A_o \text{ éch} = \frac{m_o \text{ éch}}{16} \cdot \mathcal{N} \cdot \sigma_o \cdot f_o \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda_o t_i}) \cdot g = \frac{N_o \text{ éch} \cdot \lambda_o}{(1 - e^{-\lambda_o \theta_a}) e^{-\lambda_o t_F}} \quad (1)$$

$$A_o \text{ ét} = \frac{m_o \text{ ét}}{16} \cdot \mathcal{N} \cdot \sigma_o \cdot f_o \cdot \Phi' \cdot (1 - e^{-\lambda_o t_i}) \cdot g = \frac{N_o \text{ ét} \cdot \lambda_o}{(1 - e^{-\lambda_o \theta_a}) e^{-\lambda_o (\theta_a + \theta_b)} e^{-\lambda_o t_F}} \quad (2)$$

Le rapport des expressions (1) et (2) nous donne :

$$m_o \text{ éch} = \frac{\Phi'}{\Phi} \cdot m_o \text{ ét} \cdot \frac{N_o \text{ éch}}{N_o \text{ ét}} \cdot e^{-\lambda_o (\theta_a + \theta_b)} \quad (3)$$

Pour éliminer le rapport $\frac{\Phi'}{\Phi}$ nous nous plaçons dans la gamme d'énergie du radioélément produit par la matrice et nous comptons l'activité correspondante de l'échantillon pendant un temps θ_c (un laps de temps t_k s'étant écoulé depuis la fin d'irradiation). Pendant le temps d'arrêt θ_d l'échantillon est remplacé par l'étalon et ce dernier est compté à nouveau pendant le temps θ_c

Les activités ramenées au même temps s'écrivent :

$$A_M \text{ éch} = \frac{m_M \text{ éch}}{M} \cdot \mathcal{N} \cdot \sigma_M \cdot f_M \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda_M t_i}) \cdot g = \frac{N_M \text{ éch} \cdot \lambda_M}{(1 - e^{-\lambda_M \theta_c}) e^{-\lambda_M t_k}} \quad (4)$$

$$A_M^{et} = \frac{m_{Met}}{M} \cdot N \cdot \sigma_M \cdot f_M \cdot \phi' \cdot (1 - e^{-\lambda_M t_i}) \cdot g = \frac{N_{M \text{ ét}} \lambda_M}{(1 - e^{-\lambda_{M_c} \theta_c}) e^{-\lambda_{M_c}(\theta_c + \theta_d)} e^{-\lambda_{M_k} t_k}} \quad (5)$$

(M étant la masse atomique du métal matrice). Le rapport des équations (4) et (5) nous donne :

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{m_{M \text{ éch}}}{m_{M \text{ ét}}} \cdot \frac{N_{M \text{ ét}}}{N_{M \text{ éch}}} \cdot \frac{1}{e^{-\lambda_{M_c}(\theta_c + \theta_d)}} \quad (6)$$

en portant l'expression (6) dans (3), il vient

$$m_o \text{ éch} = m_o \text{ ét} \cdot \frac{m_{M \text{ éch}}}{m_{M \text{ ét}}} \cdot \frac{N_o \text{ éch}}{N_o \text{ ét}} \cdot \frac{N_{M \text{ ét}}}{N_{M \text{ éch}}} \cdot \frac{e^{-\lambda_o(\theta_a + \theta_b)}}{e^{-\lambda_{M_c}(\theta_c + \theta_d)}}$$

c'est la formule générale.

Mais quand l'échantillon utilisé est un métal pur, cette méthode permet d'obtenir directement la teneur en oxygène sans connaître ni le poids de l'échantillon, ni celui de l'étalon.

En effet, si la composition de l'étalon est connue, le rapport $\frac{m_o \text{ ét}}{m_{M \text{ ét}}}$ est connu. Pour une série d'essais utilisant les mêmes temps de comptage et d'arrêt en périodique θ_a , θ_b , θ_c et θ_d , le rapport

$$\frac{e^{-\lambda_o(\theta_a + \theta_b)}}{e^{-\lambda_{M_c}(\theta_c + \theta_d)}} \quad \text{est une constante.}$$

Et la teneur en p.p.m. est alors :

$$\text{teneur}_{p.p.m.} = K \cdot \frac{N_o \text{ éch}}{N_o \text{ ét}} \cdot \frac{N_{M \text{ ét}}}{N_{M \text{ éch}}}$$

$$\text{avec } K = 10^6 \cdot \frac{m_o \text{ ét}}{m_{M \text{ éch}}} \cdot \frac{e^{-\lambda_o(\theta_a + \theta_b)}}{e^{-\lambda_{M_c}(\theta_c + \theta_d)}}$$

2. DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE MAGNESIUM -

1) Généralités -

Le Magnésium soumis à l'action de neutrons rapides produit entre autres du Sodium 24 suivant la réaction nucléaire $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$ avec une section efficace de 180 mb.

L'abondance isotopique du Magnésium 24 est $f = 78,60\%$ et la période du radioélément formé $T = 15$ heures ($\lambda = 0,0000128361$ en s^{-1}). Il se désintègre en émettant des gammas de $1,37$ MeV (100%) et de $2,75$ MeV (100%).

2) Etalonnage de la méthode -

Nous utilisons comme étalon le sulfate de Magnésium cristallisé avec 7 molécules d'eau de formule $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

$$\frac{m_{O \text{ ét}}}{m_{M \text{ ét}}} = \frac{176}{24,32} = 7,2368$$

Nous avons également utilisé la Magnésie MgO mais ce produit n'est garanti qu'à 95% de MgO au minimum.

3. PRECISION DE LA METHODE -

Nous utilisons deux pastilles de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sous polyéthylène. Les comptages sont déclenchés lorsque le temps mort est inférieur à 15% , environ 30 s. après la fin de l'irradiation.

L'activité de l'étalon No 1 de masse $383,170$ mg est alors mesurée pendant un temps $\theta_a = 12$ s.

Le temps d'arrêt est de $\theta_b = 6$ s.,

puis celle de l'étalon No 2 de masse $611,040$ mg est comptée pendant le même temps.

Pour le ^{24}Na les temps de comptages sont de $\theta_c = 300$ s. et le temps d'arrêt de $\theta_d = 12$ s.

Les deux étalons étant de même composition, la relation :

$$\frac{No \ 1}{No \ 2} e^{-\lambda_o(\theta_a + \theta_b)} = \frac{No \ M_1}{No \ M_2} \cdot e^{-\lambda_M(\theta_c + \theta_d)}$$

doit être vérifiée.

Les deux valeurs trouvées coïncident à $0,5\%$ près.

Le principal inconvénient dans le cas du Magnésium est la longue période du ^{24}Na (15 h.) qui interdit tout nouvel essai avant plusieurs jours.

4. DOSAGE DE L'OXYGENE SUR UNE SERIE D'ECHANTILLONS PROVENANT D'UN MEME BARREAU DE MAGNESIUM -

Les échantillons se présentent sous forme de rondelles identiques à celles des étalons de sulfate de Magnésium et sont mises sous enveloppe de polyéthylène en atmosphère d'Argon.

Nous adoptons pour les temps de comptages et d'arrêt les valeurs suivantes:

$$\theta_a = 18 \text{ s.} \qquad \theta_b = 12 \text{ s.}$$

$$\theta_c = 600 \text{ s.} \qquad \theta_d = 12 \text{ s.}$$

Le coefficient K vaut alors $K = 432.449$

Le tableau 8 nous donne les résultats obtenus pour 4 échantillons du même barreau de Magnésium.

La valeur moyenne trouvée 995 ± 16 p.p.m. est en accord avec celle obtenue par la méthode à l'étalon secondaire à 1% près.

Nous constatons d'autre part que la dispersion des résultats est plus faible. L'erreur relative (probabilité 95%) n'est que de 1,66% contre plus de 10% dans la première méthode.

5. DOSAGE DE L'OXYGENE DANS DES ECHANTILLONS DE MAGNESIUM DE FORME QUELCONQUE -

L'épaisseur des échantillons est 2 à 3 fois plus grande que celle des étalons. Ils sont mis sous enveloppe de polyéthylène sous atmosphère d'Argon. Le tableau 9 nous donne les résultats correspondant :

a) à un échantillon de Magnésium bidistillé sous atmosphère d'Argon (MgBi)

b) à un échantillon de Magnésium ayant subi 5 passages de fusion de zone en atmosphère de SO_2 (MgZF_1B).

La dispersion des résultats est plus grande que dans le cas d'échantillons de même géométrie.

La teneur d'oxygène pour le deuxième échantillon (atmosphère de SO_2) est importante.

Tableau 8

METHODE DE L'ETALON INTERNE

ECHANTILLONS DE MAGNESIUM

Echantillon N°	Essais N°	N _o éch. c/18 s.	N _o ét. c/18 s.	$\frac{N_{M \text{ ét.}}}{N_{M \text{ éch.}}}$	teneur en oxygène en p.p.m.	écart avec la moyenne
1	1	175	14.687	0,19601	1.010	+ 15
	2	105	7.240	0,16201	1.016	+ 21
	3	415	19.663	0,11186	1.021	+ 26
2	1	137	5.888	0,32808	1.000	+ 5
	2	421	18.858	0,10825	988	- 7
3	1	174	12.068	0,15284	953	- 42
	2	117	5.790	0,112	972	- 23
4	1	102	4.797	0,10783	992	- 3
	2	443	17.111	0,089853	1.006	+ 11
Comparaison des deux méthodes sur l'échantillon No 1				Moyenne	995	
				Déviation "standard"		22
Etalon interne 1.015				écart moyen σ_m		7,3
Etalon secondaire 1.007				Probabilité : 95 %		995 ⁺ 16
Ecart : 0,8 %				erreur relative : 1,66 %		

Le tableau 10 nous indique les résultats obtenus à partir d'échantillons traités par 5 passages de fusion de zone en atmosphère de SO_2 mais avec protection du métal par une couche de fluorure de Magnésium, et prélevés à 25 mm (MgZF_4A) 75 mm (MgZF_4C) 125 mm (MgZF_4E) de la tête du lingot.

L'absence de Fluor a été démontrée.

Les principales causes d'erreurs peuvent provenir d'une non-homogénéisation de l'oxygène dans la masse du métal.

6. DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE FER -

1) Généralités

Nous utilisons comme radioélément produit par la matrice le Manganèse ^{56}Mn créé par la réaction nucléaire $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, de section efficace : 105 mb. L'abondance isotopique du ^{56}Fe est $f = 91,68\%$.

La période de décroissance du radionuclide produit est $T = 2,58$ heures

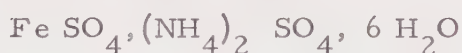
$$(\lambda = 0,0007463 \text{ s}^{-1})$$

le ^{56}Mn se désintègre en émettant des gammas de 0,85, 1,81 et 2,13 MeV.

2) Etalonnage

L'étalon idéal est naturellement celui où le rapport connu $\frac{0}{\text{métal}}$ est le plus grand possible, par suite de la rapide décroissance de l'azote 16 et de son comptage qui ne se fait qu'après celui de l'azote 16 de l'échantillon. On utilise :

a) Le sel de Mohr, de formule



$$\frac{m_o \text{ ét}}{m_M \text{ ét}} = \frac{224}{55,847} = 4,01096$$

b) L'oxyde de Fer Fe_2O_3

$$\text{avec } \theta_a = 18 \text{ s.} \quad \theta_b = 12 \text{ s.} \quad \theta_c = 600 \text{ s.} \quad \theta_d = 12 \text{ s.}$$

nous avons $K_a = 248.919$ pour le sel de Mohr

$K_b = 429.745$ pour Fe_2O_3

Tableau 9

METHODE DE L'ETALON INTERNE

ECHANTILLONS DE MAGNESIUM

Essais N°	N _O éch. c/18 s.	N _O ét. c/18 s.	$\frac{N_{M \text{ éch.}}}{N_{M \text{ ét.}}}$	teneur en oxygène en p.p.m.	e écart avec la moyenne
Mg Bi : Magnésium bi distillé sous atmosphère d'Argon -					
1	87	1.816	0,0221717	459	- 25
2	387	8.839	0,026607	504	+ 20
3	387	7.315	0,0214173	490	+ 14
4	263	5.798	0,0246226	483	- 1
			Moyenne 484		20
			Déviation "standard"		
			Ecart moyen σ_m		
Probabilité : 95 % A = 484 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 28 erreur relative : 5,8 %					
Mg Z F ₁ B : 5 passages de fusion de zone sous atmosphère de SO ₂					
1	601	5.551	0,0230165	1.078	+ 16
2	829	6.718	0,0205619	1.097	+ 35
3	701	6.531	0,0230906	1.068	+ 4
4	912	6.227	0,026762	1.051	- 11
			Moyenne 1.062		23
			Déviation "standard"		
			Ecart moyen σ_m		
Probabilité : 95 % A = 1062 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 33 Erreur relative : 3,1 %					

Tableau 10

ECHANTILLONS DE MAGNESIUM
raffinés par fusion de zone (5 passages) sous atmosphère
de SO_2 mais avec protection du métal par MgF_2

Essais No	No éch. c/18 s.	N _O ét. c/18 s.	$\frac{N}{N}$ M éch. M ét.	teneur en oxygène en p.p.m.	e écart avec la moyenne
Mg Z F ₄ A prélevé à 25 mm. de la tête du lingot					
1	190	6.518	0,025077	316	- 1
2	223	5.934	0,020595	333	+ 16
3	246	7.217	0,020555	303	- 14
			Moyenne	317	
Probabilité : 95 %			317 ± 28	Déviations "standard"	15
Erreur relative : 8,83 %			Ecart moyen σ_m		8,7
Mg Z F ₄ C prélevé à 75 mm. de la tête du lingot					
1	530	10.015	0,0260647	596	+ 7
2	620	11.125	0,024427	589	0
3	384	8.260	0,031418	582	- 7
			Moyenne	589	
Probabilité : 95 %			589 ± 13	Déviations "standard"	7
Erreur relative : 2,21 %			Ecart moyen σ_m		4
Mg Z F ₄ E prélevé à 125 mm. de la tête du lingot					
1	180	6.284	0,03851	477	+ 6
2	159	5.276	0,036519	476	+ 5
3	381	12.145	0,034161	463	- 8
4	250	7.957	0,034518	469	- 2
			Moyenne	471	
Probabilité : 95 %			471 ± 9	Déviations "standard"	6,56
erreur relative 1,91 %			Ecart moyen σ_m		3,2

3) Dosage d'oxygène dans des échantillons provenant d'un même barreau et de géométrie identique aux étalons -

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 11.

Les teneurs trouvées en oxygène sont faibles, de l'ordre de 300 p.p.m.

L'erreur relative (probabilité 95%) est plus importante que pour les échantillons de même type en Magnésium.

7. CONCLUSION -

La comparaison des résultats obtenus montre qu'en définitive la méthode à l'étalon interne offre de plus grands avantages. Elle permet d'opérer en particulier avec des échantillons et des étalons de forme géométrique quelconque et de poids inconnus. Avec un petit nombre de résultats (3 - 4) nous obtenons une meilleure précision qu'avec l'autre méthode qui nécessite au moins deux séries de 5 à 6 essais chacune pour l'étalon et l'échantillon.

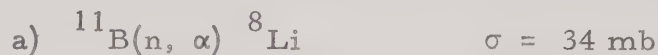
La précision est de l'ordre de 1 à 2% pour des échantillons contenant de 0,05 à 10% d'oxygène.

La limite de détection pratique, que l'on peut situer vers 10 p.p.m. d'oxygène dépend naturellement de la masse de l'échantillon et dans les dernières publications nous avons constaté l'augmentation du poids des échantillons, 20 g, 50 g.... 800 g. et même 2 kg au détriment sans doute de la précision.

CHAPITRE VII

DETERMINATION DE L'OXYGENE DANS LE BORE1. POSITION DU PROBLEME -

Le Bore irradié aux neutrons rapides de 14 MeV donne lieu aux réactions nucléaires suivantes :



a) Dans la première réaction, le radioélément formé, ${}^8\text{Li}$, a une période de 0,83 s et se désintègre par des émissions β^- d'énergies maximum respectives de 13, 6 et 3 MeV et d'intensités 90%, 5% et 5%.

Un écran de 2 mm de Plomb élimine environ 80% du spectre β . De toute façon la période très courte du ${}^8\text{Li}$ évite pratiquement toute interférence avec ${}^{16}\text{N}$.

b) Dans la deuxième réaction, le radioélément formé, ${}^{11}\text{Be}$, a une période de 13,6 s. Sa désintégration donne principalement :

1) Un rayonnement β^- d'énergies maximum respectives de 11,5 et 9,3 MeV dont la majeure partie est arrêtée par notre écran de Plomb.

2) Un rayonnement γ possédant les caractéristiques suivantes :

Energies	2,12	4,64	5,86	6,76	7,97	MeV
Intensités	32%	2,1%	2,4%	4,4%	1,7%	

Avec un seuil à 4,5 MeV, 70% du rayonnement γ est éliminé et la principale interférence est due aux γ d'énergie 6,76 MeV dans le cas du dosage de l'oxygène dans le Bore.

Deux méthodes sont possibles pour l'éliminer, la première est basée sur le fait que les périodes du ${}^{11}\text{Be}$ et de ${}^{16}\text{N}$ sont différentes, la seconde sur la possibilité qu'offre le sélecteur d'enregistrer le spectre global puis de retrancher l'activité correspondant au radioélément interférant.

2. METHODE BASEE SUR LA MESURE DE LA DECROISSANCE DE L'ACTIVITE DES RADIOELEMENTS FORMES PENDANT L'IRRADIATION -

L'échantillon est irradié 30 s. et dès l'éjection dans le cristal puits, nous suivons la décroissance des radioéléments formés, le temps de comptage étant de une seconde dans chaque canal du sélecteur.

Puis nous construisons la courbe de décroissance des trois radioéléments ^{11}Be , ^{16}N et ^8Li .

La droite correspondant au ^{11}Be qui possède la plus grande période 13,6 s. est obtenue directement en coordonnées semi-logarithmiques.

En retranchant la contribution de son activité à l'activité totale des premiers points de la courbe, nous obtenons une droite de 7,36 s. correspondant à ^{16}N . Enfin en répétant la méthode sur la droite obtenue pour ^{16}N et les 4 premiers points de la courbe, nous trouvons une droite de 0,8 s. correspondant au ^8Li (figure 11).

Un étalon d'acide benzoïque est irradié et son activité est mesurée dans les mêmes conditions que pour l'échantillon.

La comparaison des activités à l'instant initial (fin de l'irradiation) obtenues à partir des droites correspondant à ^{16}N permet le calcul de la teneur en oxygène de l'échantillon de Bore. Pour tenir compte de la variation de flux, nous utilisons un étalon secondaire en Plexiglass.

Tous les échantillons sont placés dans des sachets de polyéthylène sous atmosphère d'Argon.

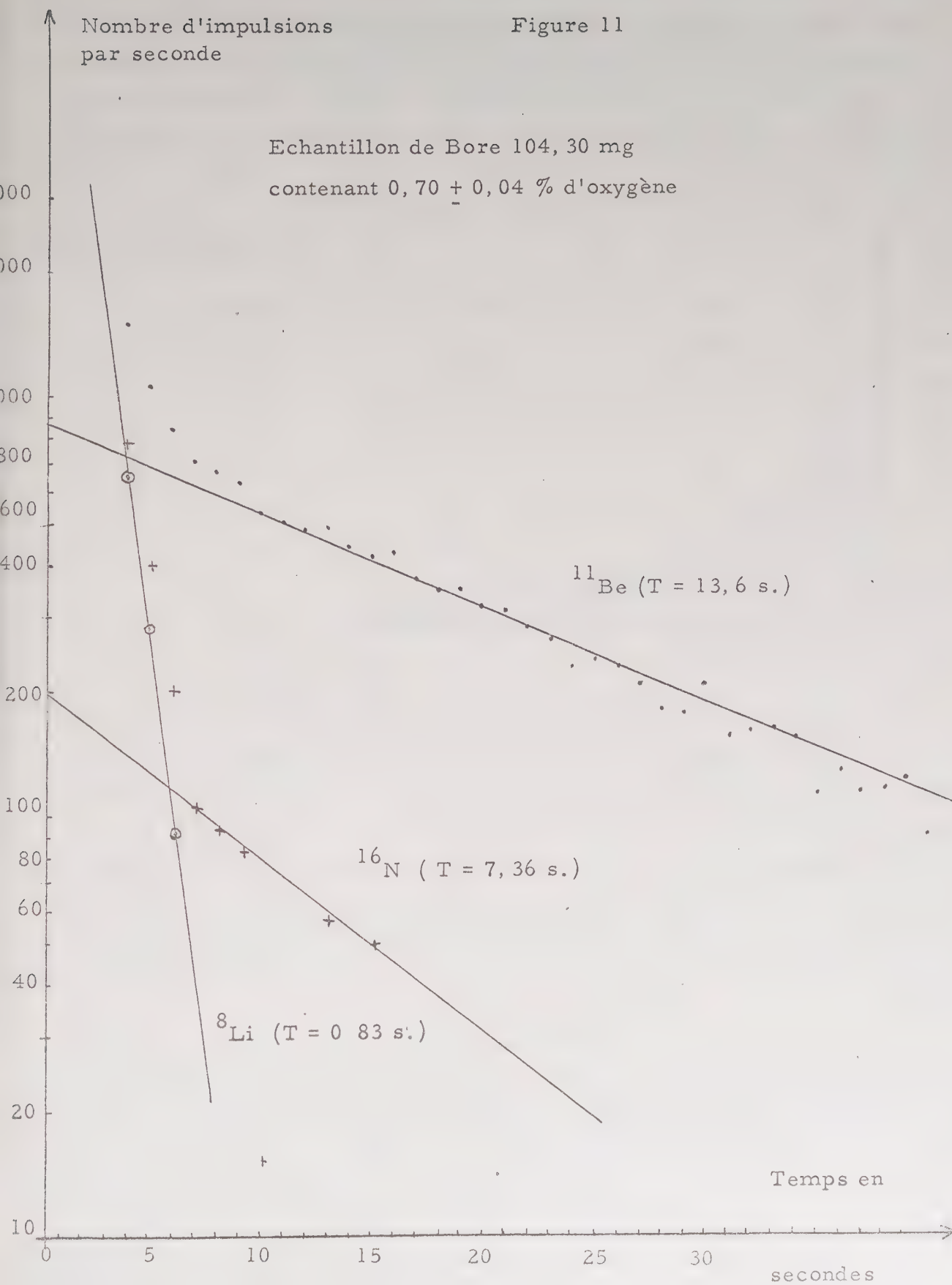
Nous avons utilisé du Bore "Cooper" en poudre fine ($\approx 0,2\%$ d'oxygène) et une série d'échantillons de Bore préparés par P. PICHAT du laboratoire du Professeur J. CUEILLERON (82) notamment par réduction de BCl_3 par le zinc et contenant de 0,5% à 2% d'oxygène.

Le Bore se présente alors le plus souvent sous forme de copeaux et même quelquefois de masse compacte (bore fondu).

Cette méthode graphique est assez peu précise, l'impureté ayant une période plus courte que la matrice. Néanmoins elle indique l'ordre de grandeur de l'impureté oxygène.

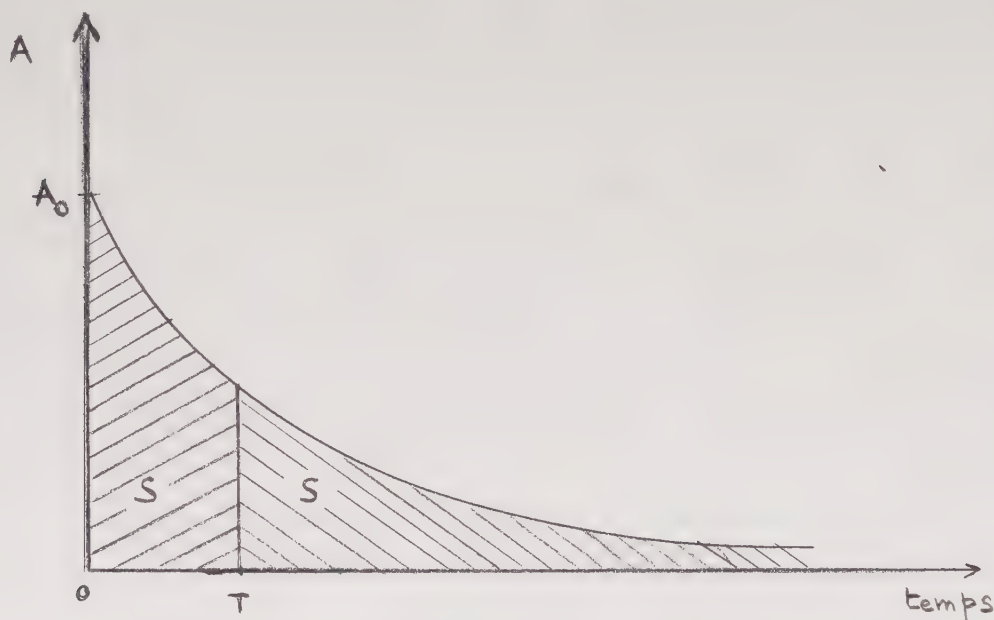
Nous avons pu doser jusqu'à des teneurs de l'ordre de 0,5% environ.

Figure 11



3. METHODE ELIMINANT DIRECTEMENT L'INTERFERENCE DUE AU ^{11}Be

Cette méthode est basée sur le fait qu'au bout d'un temps de décroissance égal à la période T d'un radioélément donné, le nombre d'impulsions enregistrées est le même que celui des impulsions qui restent à compter, c'est-à-dire que les aires obtenues entre les instants 0 et T et T et l'infini sont égales (diagramme ci-dessous).



Pour éliminer l'interférence due au ^{11}Be nous enregistrons donc le spectre des radioéléments formés (^{11}Be , ^{16}N , ^8Li) en addition dans les mémoires du sélecteur pendant 13,6 s (période du ^{11}Be) puis (automatiquement) en soustraction pendant environ 1 minute.

Nous opérons de même avec un étalon d'acide benzoïque. Les résultats obtenus pour un échantillon de Bore sont groupés (tableau 12). La méthode est plus précise que la précédente mais naturellement la sensibilité de détection pour l'oxygène est diminuée.

Le tableau 13 donne les résultats pour 2 échantillons de Bore, l'activité moyenne (8 essais) de l'étalon d'acide benzoïque étant de $A = 13.130 \pm 240$ (erreur relative 1,8%). La précision obtenue est alors de 2 à 3%.

Tableau 12

ECHANTILLON DE BORE : 803,48 mg.

ETALON D'ACIDE BENZOIQUE : 83,64 mg. d'O₂

Essais No	N _c /13,6 s.	a _o Mesure du flux	A _o pour a _o = 30.000	ε écart avec la moyenne
<u>Acide Benzoique</u>				
1	36.082	13.012	9.605	- 133
2	36.356	11.731	9.782	+ 44
3	36.432	12.380	10.163	+ 425
4	35.608	12.561	9.477	- 251
5	35.061	12.155	9.665	- 73
		Moyenne	9.738	
Déviation "standard"				259
Ecart moyen σ_m				116
<u>Bore</u>				
1	5.884	13.735	1.804	- 4
2	5.253	13.167	1.802	- 6
3	5.616	13.982	1.840	+ 32
4	5.325	13.629	1.786	- 22
		Moyenne	1.808	
Déviation "standard"				22,8
Ecart moyen σ_m				11,4
	Acide benzoïque	Bore	teneur en oxygène	
Précision 95 % erreur relative	A = 9.738 [±] 284 2,91 %	A = 1808 [±] 31 1,71 %	Bore : 1,93 %	

T A B L E A U 13

Echantillons de Bore brut 181,16 mg

Echantillons de Bore fondu 412,43 mg

Essais No	N _c	a _o Mesure du Flux	A _o	écart avec la moyenne
Bore brut				
1	722	3.254	353,7	+ 2,4
2	720	3.250	356,6	+ 5,3
3	846	3.904	347,3	- 4,0
4	657	3.014	347,7	- 3,6
		Moyenne	351,3	
		Déviatiion	"standard"	4,57
		Ecart	moyen σ_m	2,88
Bore fondu				
1	714	2.582	444,2	+ 0,4
2	744	2.664	447,4	+ 3,6
3	732	2,626	441,3	- 2,5
4	735	2.765	442,2	- 1,6
		Moyenne	443,8	
		Déviatiion	"standard"	2,7
		Ecart	moyen σ_m	1,35
Probabilité 95%	Bore brut A = 351, 3 ⁺ 6, 35	Bore fondu A = 443, 8 ⁺ 3, 8	Teneur en oxygène	
Erreur Relative	1,8%	0,9%	Bore brut	1,53%
			Bore fondu	0,85%

CHAPITRE VIII

PRINCIPALES CAUSES D'ERREURSCRITIQUE DES DEUX METHODES UTILISEES

Les principaux facteurs qui influent sur la précision des résultats dépendent de l'irradiation elle-même, des appareils de détection et du conditionnement des échantillons.

1. FACTEURS DEPENDANT DE L'IRRADIATION -

Ce sont généralement les plus importants :

a) Le flux

Ses variations sont de deux sortes :

1) Variation dans l'espace

Nous avons montré les courbes de variation de flux en fonction de la distance de l'échantillon à la cible pour une émission constante de neutrons dans une géométrie invariable. Ceci constitue une variable statique dont on peut tenir compte assez facilement.

Par contre un facteur important est la fluctuation du faisceau de deutons sur la cible tritiée. Si le faisceau frappe des points différents de la cible ou s'il existe des points chauds variables, l'angle solide sous lequel les neutrons émis voient l'échantillon et l'étalon secondaire peut varier, dans ce cas la correspondance de flux est erronée.

Pour remédier à ces fluctuations nous avons défocalisé au maximum le faisceau de deutons frappant la cible tritiée.

Pour homogénéiser le faisceau et éviter les "points chauds" certains préconisent un stator à champ tournant dans lequel passe ce faisceau.

Un récent travail signalé par la KAMAN NUCLEAR relate (26) la mise au point d'un système où l'étalon et l'échantillon sont irradiés côte à côte et sont animés d'un mouvement de rotation autour d'un axe parallèle au faisceau et aussi autour de leur propre axe. Dans la méthode de l'étalon secondaire les formes géométriques identiques des échantillons et des étalons permettent d'éliminer les variations de flux

avec la distance à la cible mais pas celles dues aux formations de points chauds variables sur la cible.

Dans la méthode de l'étalon interne les variations de flux n'interviennent pratiquement pas dans la mesure où l'oxygène est bien réparti dans toute la masse du métal. Ce qui compte en effet dans cette méthode c'est le rapport d'activité entre l'oxygène et l'élément de la matrice et ce rapport est indépendant de la valeur du flux.

Cette méthode est apparemment la meilleure pour répondre aux variations spatiales de flux. Il reste cependant une cause d'erreur que nous verrons plus loin.

2) Variation dans le temps . Deux cas peuvent se présenter :

I) Le flux est constant pendant chaque irradiation mais diffère d'une irradiation à l'autre. C'est la raison qui rend nécessaire l'usage d'un étalon secondaire.

II) Le flux subit des variations pendant l'irradiation. Si l'étalon secondaire n'est pas un étalon d'oxygène nous pouvons faire des erreurs importantes. En effet si le flux subit une baisse brutale dans les dernières secondes d'irradiation, l'activation de l'oxygène sera moins importante que ne l'indiquerait par exemple un étalon secondaire en Cuivre.

Il semble donc nécessaire ou du moins utile d'utiliser comme étalon secondaire de flux l'élément même à doser : de là notre choix d'un étalon secondaire en Plexiglass pour le dosage de l'oxygène.

La méthode de l'étalon interne, par contre, insensible également aux variations de flux dans le temps, est supérieure dans ce domaine.

b) L'énergie des neutrons

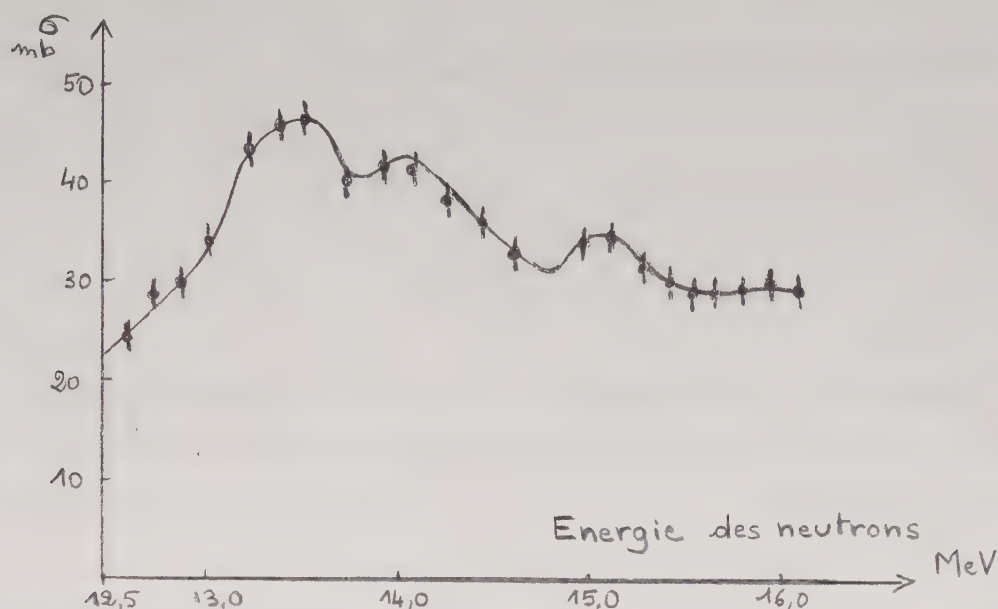
Si le flux de neutrons est presque isotropique dans tout le secteur, l'énergie des neutrons émis varie suivant l'angle (de 0 à 90°) entre 15,99 et 14,10 MeV pour des deutons de 200 KeV.

Or la section efficace de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ varie avec l'énergie des neutrons, variation qui peut atteindre 20% entre les valeurs d'énergie citées.

La fonction d'excitation a été étudiée par :

J.H. McCrARY, I.L. MORGAN, L.L. BRAGGERLY (9)

K.W. SEEMANN, W.E. MOORE (39)



Cette variation intervient comme cause d'erreur dans les deux méthodes,

l'angle d'émission des neutrons pouvant se modifier d'une expérience à l'autre et étant différente en moyenne pour l'échantillon et l'étalon (ERICCI (40)).

C'est une des causes d'erreurs que la méthode à l'étalon interne n'élimine pas; les variations des sections efficaces sont différentes pour l'oxygène et pour l'élément de comparaison. Très prononcées dans le cas de l'oxygène, elles sont faibles dans le cas du Magnésium et du Fer.

2. LES APPAREILS DE DETECTION - Les principaux facteurs à considérer sont:

1) La géométrie de comptage -

Toutes les mesures d'activité pour les échantillons et les étalons se font dans un cristal puits cylindrique de 25,4 mm de diamètre et de 25,4 mm de profondeur, ce qui élimine les erreurs de géométrie.

L'étalon secondaire de Plexiglass s'encastre dans une plaque de Plexiglass qui se place dans un château de plomb à une distance prédéterminée du détecteur.

2) Le temps mort -

Son influence a déjà été envisagée précédemment. Nous pensons que tout comptage effectué avec un temps mort supérieur à 40% est définitivement erroné et que la formule de correction est alors inapplicable par suite de phénomènes parasites, comme la sommation de pics. Entre 10 et 40% de temps mort, la formule de

correction est satisfaisante. En dessous de 10%, l'erreur due à ce facteur est minime.

3) Correction du bruit de fond

Dans la gamme de haute énergie de l'oxygène les interactions d'autres nucléides sont rares, c'est pourquoi dans la méthode à l'étalon externe le bruit de fond n'intervient pratiquement pas. A vide le compteur n'enregistre que quelques coups (2 à 4) pendant les 40 secondes de comptage.

Par contre pour des comptages à plus faibles énergies (1 à 2,5 MeV), comme dans la méthode à l'étalon interne le bruit de fond est important et peut dépendre en partie d'impuretés parasites ou d'autres radioéléments provenant de la matrice par une autre réaction nucléaire que celle qui est choisie.

Le tracé du pic et l'élimination du bruit de fond sont alors nécessaires.

3. LE CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Les échantillons métalliques sont décapés soigneusement et placés sous enveloppe de polyéthylène sous atmosphère d'Argon. Ceci a pour but d'éviter que la couche d'oxyde superficiel ne se reforme et que des débris, lors des chocs mécaniques dans le convoyeur pneumatique, ne se répandent dans le cristal puits.

Une cause d'erreur peut venir de la non étanchéité des soudures et de la quantité d'oxygène contenu dans le polyéthylène lui-même.

A chaque essai, l'échantillon sous enveloppe est essuyé soigneusement et manipulé avec des pinces.

Pour des teneurs très faibles de l'ordre de 10 à 50 p.p.m. la contamination peut être importante et la précision très mauvaise. De 200 à 1000 p.p.m. cette cause d'erreur disparaît pratiquement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point une méthode originale de dosage de traces d'oxygène dans les métaux par réactif radioactif. Nous avons montré que l'action du tribromure de phosphore marqué au phosphore 32 et du brome sur les oxydes métalliques de certains métaux (Be, Mg, Al) conduisait sous certaines conditions à des phosphates marqués; la séparation de ces phosphates d'avec l'excès de réactif a été réalisée par passage d'un lent courant de brome à haute température ($700 \sim 900^{\circ}$). L'étude du rendement de transformation de l'oxygène en phosphate a montré que ce rendement passe par un maximum qui dépend de la nature du métal (700° C pour le Magnésium, 810° C pour le beryllium).

A ces températures l'attaque du métal par le brome est complète. Les meilleurs résultats ont été obtenus en choisissant des nacelles en graphite compact ou mieux en carbone vitreux.

Sous réserve d'un grand soin dans l'exécution, nous pensons que cette méthode est susceptible d'un développement intéressant pour l'analyse de petits échantillons métalliques par sa simplicité de mise en oeuvre et sa sensibilité.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons cherché à améliorer la précision et la reproductibilité dans le dosage de l'oxygène par activation aux neutrons de 14 MeV. Nous avons utilisé deux méthodes :

- La méthode à l'étalon secondaire qui permet d'obtenir des résultats convenables (0,6% d'écart entre deux étalons) en effectuant une série d'essais pour l'échantillon et une pour l'étalon, et en prenant les moyennes des activités trouvées même si la dispersion est relativement importante.

- La méthode à l'étalon interne qui permet d'éliminer pratiquement toutes les causes d'erreurs dues aux variations de flux dans le temps et dans l'espace. Un seul essai suffit pour le dosage de l'oxygène et il n'est pas nécessaire de connaître les masses de l'échantillon et de l'étalon.

La concordance des résultats entre les deux méthodes est bonne et la précision, dans les cas les plus défavorables, peut être estimée :

à 2% pour des teneurs d'oxygène comprises de 0,1 à 10%

et de 2 à 5% pour des teneurs d'oxygène comprises de 100 à 1000 p.p.m.

BIBLIOGRAPHIE

Références concernant l'Activation de l'Oxygène aux neutrons de 14 MeV

- 1 A. A. LBOV et I. I. NAUMONA
Ar., Energ., USSR 6, 468 (1959)
- 2 R. F. COLEMAN et J. L. PERKINS
Analyst. 84, 233-6 (1959)
- 3 R. F. COLEMAN et J. L. PERKINS
Analyst. 85, 154-155 (1960)
- 4 R. F. COLEMAN
Analyst. 86, 3-12 (1961)
- 5 R. F. COLEMAN
Anal. Chem. of béryllium proceeding of symposium Blackpool, June (1960)
- 6 R. F. COLEMAN
Analyst. 87, 590-593 (1962)
- 7 E. L. STEELE et W. W. MEINKE
Anal. Chem. 34, 185-187 (1962)
- 8 D. J. VEAL et C. F. COOK
Anal. Chem. 34, 178-184 (1961)
- 9 J. H. MAC CRARY, I. L. MORGAN et L. L. BAGGERLY
Proc. 1961 int. Conf. on mod. trends in activation anal.
College Station Texas, 24 (1961)
- 10 R. A. STALLWOOD, W. E. MOTT et D. T. FANALE
Anal. Chem. 35, 6 (1963)
- 11 E. CERRAI et F. GADDA
Energio Nucleare 9, 6, 317-325 (1962)
- 12 I. FUJII, H. MUTO, K. OGAWA, A. TANI
Nippon Genshiryoku Gakkai shi
J. Atom. Energy Soc. Japan 5, (6) 455-461 (1963)
- 13 I. FUJII, H. MUTO, K. MIYOSHI
Japan Analyst. 13, 249-254 (1964)
- 14 O. U. ANDERS et D. W. BRIDEN
Anal. Chem. 36, N° 2, 287-292 (1964)

- 15 J. WING
Anal. Chem. 36, N° 3, 559-564 (1964)
- 16 G. AUBOUIN, P. GUAZZONI, J. LAVERLOCHERE
C.E.A. Mai 1963, DR/AR/G/63/16
- 17 J.P.F. SELLSCHOP et J.M. NELSON
S.afr.Industr.Chemist. 19, N°2, 30-41 (1964)
- 18 H. NICKEL, J. ROTTMANN, H. J. STOCKER, A. KOSTER-PFLUGMACHER
M.G. FROHBERG
Arch.Eisenhuttenwes Dtsch 35, N°7, 637-647 (1964)
- 19 H. NICKEL et ALII
Chem.Ingr. Tech.Dtsch 36, N°5, 560 (1964)
- 20 A. VOLBORTH et M.E. BANTA
Geol.Soc.Amer. spec.Papers N°76, 174 (1964)
- 21 W.F. HARRIS
Talanta 11, 1376-1380 (1964)
- 22 D.GIBBONS, G. OLIVES
AERE R 4576, (1964)
- 23 J.E.STRAIN et W.J. ROSS
ORNL 3537, 101 (1964)
- 24 A. METCALF
Steel Times 188, (Jav.) 90-2 (1964)
- 25 O.U. ANDERS, D.W.BRIDEN
Anal.Chem.37, N°4, 530-533 (1965)
- 26 J.T. BYRNE, C.T.ILLSLEY et M.J.PRICE
Kaman Nuclear
International conference on Modern Trends in activation analysis
Held at Texas A et M University 19-22 Avril 1965
- 27 D.E.WOOD et L.C.PASZTOR
Kaman nuclear
International conference on Modern Trends in activation analysis
Held at Texas, 19-22 Avril 1965
- 28 R.B. FRICIONI
Pittsburgh conference on analytical chemistry and applied spectroscopy
Mars 1965
- 29 V.P.GUINN
Pittsburgh conf. Anal. Chem. Appli. Spectroscopy
Pittsburgh Pa Si In 22, 5 x 14 (1964)
- 30 W.M. HENRY
NASA Accession-#N64-14969 - Rept N° AD-410-234

- 31 I. FUJII, K. MIYOSHI, H. MUTO, Y. MAEDA
Toshiba Rev. Intern. Ed. 15, 32-39 (1963)
- 32 E. L. STEELE
8 th Conf. Anal. Chem. nucl. technol. Gatlinburg Tenn 1964
Oak-Ridge - Oak-Ridge Nation-Lab. s d 23 x 12, 5 - 8 - 9
- 33 H. J. KOPINECK, G. SOMMERKORN, R. BASS, G. PRESSER
Arch. Eisenhüttenwes Dtsch 35, N°10, 987-991 (1964)
- 34 H. P. DIBBS
Mines Branch Technical Bulletin TB 55, March 1964 - Canada
- 35 F. C. BURNS
J. Metals USA 16, N°12, 948 (1964)
- 36 G. BURDET et J. C. POIZAT
J. Phys., vol. 26, N°4, pp;153A-157A (1965)
- 37 J. M. GILMORE, D. E. HULL
Anal. Chem. 35 (11) 1623-1625 (1963)
- 38 F. A. IDDINGS
Anal. Chem. Acta 31, 206-212 (1964)
- 39 K. W. SEEMAN, W. E. MOORE
KAPL 2214 (1962)
- 40 E. RICCI
J. Inorg. Nucl. Chem. (27) 41-52 (1965)

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- 41 M. LE PAPE
Séries bibliographiques N°23 C.E.A. 188 références (1962)
- 42 M. BERTON
Séries bibliographiques N°50- C.E.A. 53 références (1964)
- 43 G. BAUDIN, J. BESSON et ALII
Analytica Chimica Acta 30, 443-449 (1964)
- 44 F. M. EVENS, V. A. FASSEL
Anal. Chem. 1444 (1963) et Anal. Chem. 36 (11) 2115-20 (1964)
- 45 N. V. BUYANOV, L. M. FEDAROVA
Sb. Tr Tsentr Nauchn Issled Inst. Chernometa n°24;101-11 (1962)
- 46 A. N. ZAIDEL, G. S. LAZEEVA et A. A. PETROV
Vestn Leningr Univ. 18 N°4 - Ser Fiz. i Khim N°1, 55-8 (1963)

- 47 J. KASHIME et T. YAMAZAKI
Bunseki Kagaku 12, 347-52 (1963)
- 48 V. S. GRIGOROVA, I. S. LINDRSTREM et ALII
Izv. Akad Nauk SSSR ser Fiz. 26 (7) 924-6 (1962)
Réf. Zhur Khim 19 G D E (1963)
- 49 F. CRABEELS
Thèse de Doctorat - Université catholique de Louvain, Mai 1963
- 50 R. STEFANI, R. BOURGUILLOT, A. CORNU
Conf. Intern. sur la métallurgie du béryllium - Grenoble 17/20 Mai 1965
- 51 M. S. CHUPAKLIN, G. G. GLAVIN et ALII
Dokl Akad Nauk SSSR 158, 689-97 (3)
- 52 M. I. IGLITSYN, G. P. KEKELIDZE, G. V. LAZAREVA
Fiz. Tverd, Tela 6 (10) 3148-50 (1964)
- 53 V. G. BEREZKIN, A. E. MYSAK, L. S. POLAK
Izv. Akad Nauk SSSR Ser Khim (10) 1871-3 (1964)
- 54 M. CHAPUT et J. N. SAVARIT
Anal. Chem. acta 31 (6) 563-75 (1964)
- 55 M. R. EVERETT et G. E. THOMPSON
Analyst. 87, 515-529 (1962)
- 56 G. A. GOKCEN et E. S. TANKINS
J. Metals N. Y. 14 (P) 584-587 (1962)
- 57 A. LENCH, G. S. MARTIN, G. CUMMING
Anal. Chem. 36 (2) 337-339 (1964)
- 58 B. L. TAYLOR, H. A. PRIOR
Us at Energy Comm. AERE R 4216, 17 pages
- 59 W. A. DUPRAW, J. W. GRAAB, R. F. GAHN
Anal. Chem. 36, 430-439 (1964)
- 60 Y. A. KLYACHKO, T. A. IZMANOVA et E. M. CHISTYAKOVA
Zavod Lab. 29 (12) 1425-29 (1963)
- 61 H. GOTO, S. IKEDA et A. ONUMA
Bunseki Kagaku 13 (9) 880-3 (1964)
- 62 A. M. VASSERMAN et Z. M. TUROVTSEVA
Zh Analit. khim 19 (11) 1377-84 (1964)
- 63 B. D. HOLT et H. T. GOODSPEEK
Anal. Chem. p. 1510 (1963)
- 64 G. J. KAMIN, J. W. O'LAN GHLIN et C. W. BANKS
Anal. Chem. p. 1053 (1963)

- 65 YUCHIRO KAMEMOTO
Nature Vol.203, 513-514 (1er Août 1964)
- 66 M.KOBAYASHI, S. MAEDA, T.SAWAI et S.NAGATSUKA
Radioisotopes vol.13, N°1 p.1-6
- 67 Ch.ENGELMANN, J.GOSSET, Mle M.LOEUILLET
Communication à la journée de chimie analytique Paris 25 Octobre 1963
- 68 Ch.ENGELMANN
Rapport C.E.A. N°2559 (1964)
- 69 Ch.ENGELMANN
Communication au Colloque sur les méthodes radiochimiques d'analyse
SALZBOURG 19-23 Octobre 1964
- 70 Ch.ENGELMANN, G. CABANE
International Conference "Modern Trends in activation analysis"
College Station Texas (USA) April 19-22 1965
- 71 Ch.ENGELMANN, J.GOSSET, Mle M. LOEUILLET
Conférence internationale sur la métallurgie du béryllium
Grenoble 17/10 Mai 1965
- 72 J.H. BORN, P.WILKNISS
Internation J. Appl. Rad. Isotopes, G. B. 10, 133-136 (1961)
- 73 S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY
Anal. Chem. 34, 329-335 (1962) USA
- 74 A.C. DEMILT
Anal. Chem. 35 (9) 1228-1230 (1963)
- 75 E.RICCI, et R.L. HANN
Anal. Chem. 37 (4) (1965)
- 76 K.SAITO, T.NOZAKI et ALII
Int - J. Appl. Rad. Isotopes 14 (7), 357-363 (1963)
- 77 A.NOTEA, S.AMIEL et A.NIR
Proceeding XXXIII Meeting Israel - Chem. Soc. vol.251-252 (1963)
- 78 R.A.COVERT
NYO 8911, 1959 et NYO 9155, 1961 - Cambridge Mass
- 79 H.N. WILSON
Analyst. (76) 65-76 (1951)
- 80 H.N. WILSON
Analyst.(79) 535-546 (1954)
- 81 J. MARTIN et J. TOUSSET
A paraître
- 82 P.PICHAT
Thèse à paraître à l'Université de Lyon

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	
<u>1ère PARTIE - Etude et mise au point d'une méthode de dosage de dosage de l'oxygène par réactif radioactif</u>	9
<u>CHAPITRE I - Méthode basée sur la séparation de l'excès de réactif sur colonne</u>	11
<u>CHAPITRE II - Méthode basée sur la séparation de l'excès de réactif par élévation de température</u>	21
<u>2ème PARTIE- Dosage de l'oxygène par activation aux neutrons rapides de 14 MeV. Etalonnage et précision dans les mesures</u>	40
<u>CHAPITRE I - Position du problème et données bibliographiques</u>	41
<u>CHAPITRE II - Description de l'appareillage</u>	48
<u>CHAPITRE III- Etalonnage et mesure du flux</u>	58
<u>CHAPITRE IV- Calcul des activités. Corrections de décroissance et de temps mort. Vérification expérimentale</u>	65
<u>CHAPITRE V - Méthode de l'étalon secondaire</u>	72
<u>CHAPITRE VI- Méthode de l'étalon interne associé</u>	85
<u>CHAPITRE VII- Détermination de l'oxygène dans le bore</u>	96
<u>CHAPITRE VIII - Principales causes d'erreurs. Critique des deux méthodes utilisées</u>	102
<u>CONCLUSION -</u>	106
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Séparation des isotopes au moyen des résines échangeuses d'ions.

Vu :

Les Membres du Jury,

A. SARAZIN

J. TOUSSET

JC MERLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vue et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 Juillet 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

DEUXIÈME PARTIE

Propositions soumises par la Société

Séances des Indes et des Indes de l'Inde

Le 1er septembre

Le 1er septembre de la Société des Indes

A. SARAZIN

A. SARAZIN

J. TOUSSET

J. MERLIN

Le 1er septembre de la Société des Indes

Le 1er septembre de la Société des Indes

Le 1er septembre

Le 1er septembre de la Société des Indes

